

Novena edición

# Química orgánica

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

Traducción:

Anaid Zendejas Escandón

Revisión Técnica:

Martha Patricia Macías Pérez  
UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA, MÉXICO

Adriana Gómez Macías  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS,  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, MÉXICO

Gonzalo Trujillo Chávez  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS,  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, MÉXICO

Angel R. Arcelay Gutiérrez  
UNIVERSIDAD DEL ESTE, PUERTO RICO

Aurea Xochitl Miranda Martínez  
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE QUERÉTARO, MÉXICO

Blas Flores Pérez  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

Fredy Cuéllar Robles  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA, MÉXICO

Guadalupe Mirella Maya López  
FACULTAD DE QUÍMICA,  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Monica Marie Arroyo  
PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF PUERTO RICO

Pedro Ibarra Escutia  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA, MÉXICO



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



**Química Orgánica****Novena edición***John McMurry***Director Higher Education****Latinoamérica:**

Renzo Casapía Valencia

**Gerente editorial Latinoamérica:**

Jesús Mares Chacón

**Editor Senior Hardside:**

Pablo Miguel Guerrero Rosas

**Coordinador de Manufactura:**

Rafael Pérez González

**Diseño de portada:**

Anahit Indra Ortiz Molina

**Imagen de portada:**

© Apollofoto | Shutterstock.com

**Composición tipográfica:**

Ediciones OVA

© D.R. 2018 por Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc. Carretera México-Toluca 5420, Oficina 2301. Colonia El Yaqui, Delegación Cuajimalpa, Ciudad de México, C.P. 05320  
Cengage Learning® es una marca registrada usada bajo permiso.

DERECHOS RESERVADOS. Ninguna parte de este trabajo amparado por la Ley Federal del Derecho de Autor, podrá ser reproducida, transmitida, almacenada o utilizada en cualquier forma o por cualquier medio, ya sea gráfico, electrónico o mecánico, incluyendo, pero sin limitarse a lo siguiente: fotocopiado, reproducción, escaneo, digitalización, grabación en audio, distribución en Internet, distribución en redes de información o almacenamiento y recopilación en sistemas de información, a excepción de lo permitido en el Capítulo III, Artículo 27h de la Ley Federal del Derecho de Autor, sin el consentimiento por escrito de la Editorial.

Traducido del libro Organic Chemistry, Ninth edition  
John McMurry  
Publicado en inglés por Cengage Learning © 2016  
ISBN 978-1-305-08048-5

Datos para catalogación bibliográfica:  
McMurry, John

**Química Orgánica, novena edición**

ISBN: 978-607-526-558-2

Visite nuestro sitio en:

<http://latinoamerica.cengage.com>

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 1

## Estructura y enlaces

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 1.1 a 1.17 aparecen dentro del capítulo.)

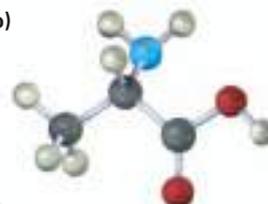
- 1.18** Convierta cada uno de los siguientes modelos moleculares en una estructura de esqueleto e indique la fórmula de cada uno. Sólo se muestran las conexiones entre los átomos; no se indican los enlaces múltiples (gris = C, rojo = O, azul = N, marfil = H).

(a)



Coniina (la sustancia tóxica en el veneno de la cicuta)

(b)

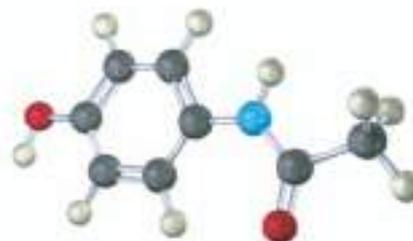


Alanina (un aminoácido)

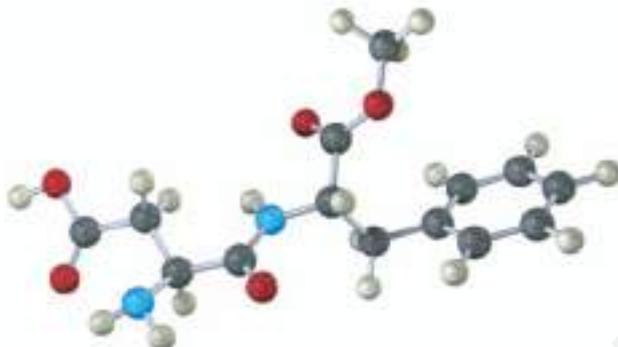
- 1.19** El siguiente modelo es una representación del ácido cítrico, la sustancia clave en el llamado también ciclo del ácido cítrico, por medio del cual las moléculas son metabolizadas en el organismo. Sólo se muestran las conexiones entre los átomos; los enlaces múltiples no están indicados. Complete la estructura indicando las posiciones de los enlaces múltiples y los pares de electrones no enlazados (gris = C, rojo = O, marfil = H).



- 1.20** El siguiente modelo es una representación del acetaminofeno, un analgésico que se vende en las farmacias como Tylenol. Identifique la hibridación de cada uno de los átomos de carbono en el acetaminofeno y diga cuáles átomos tienen pares de electrones no enlazados (gris = C, rojo = O, azul = N, marfil = H).



- 1.21 El siguiente modelo es una representación del aspartame,  $C_{14}H_{18}N_2O_5$ , conocido comercialmente como NutraSweet. Sólo se muestran las conexiones entre los átomos; no se indican los enlaces múltiples. Complete la estructura para el aspartame, e indique las posiciones de los enlaces múltiples (gris = C, rojo = O, azul = N, marfil = H).



### PROBLEMAS ADICIONALES

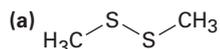
#### Configuraciones electrónicas

- 1.22 ¿Cuántos electrones de valencia tiene cada uno de los siguientes elementos traza de la dieta?  
 (a) Zinc (b) Yodo (c) Silicio (d) Hierro
- 1.23 Proporcione la configuración electrónica de estado fundamental para cada uno de los siguientes elementos:  
 (a) Potasio (b) Arsénico (c) Aluminio (d) Germanio

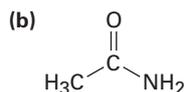
#### Estructuras electrón-punto y enlace-línea

- 1.24 ¿Cuáles son las fórmulas probables de las siguientes moléculas?  
 (a)  $NH_7OH$  (b)  $AlCl_7$  (c)  $CF_2Cl_7$  (d)  $CH_7O$
- 1.25 ¿Por qué no pueden existir las siguientes moléculas con las fórmulas?  
 (a)  $CH_5$  (b)  $C_2H_6N$  (c)  $C_3H_5Br_2$
- 1.26 Dibuje una estructura de electrón-punto para el acetonitrilo,  $C_2H_3N$ , el cual contiene un enlace triple carbono-nitrógeno. ¿Cuántos electrones tiene el átomo de nitrógeno en su capa externa? ¿Cuántos son de enlace y cuántos son de no enlace?
- 1.27 Dibuje una estructura de enlace-línea para el cloruro de vinilo,  $C_2H_3Cl$ , la materia prima para la fabricación del plástico PVC (cloruro de polivinilo).

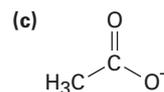
**1.28** Coloque los electrones de valencia no enlazados que faltan en las siguientes estructuras:



**Disulfuro de dimetilo**

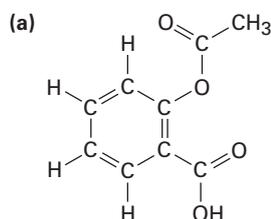


**Acetamida**

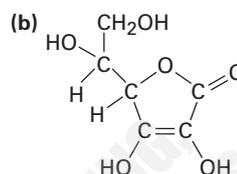


**Ion acetato**

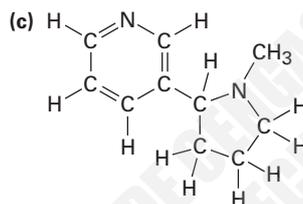
**1.29** Convierta las siguientes estructuras de enlace-línea en fórmulas moleculares:



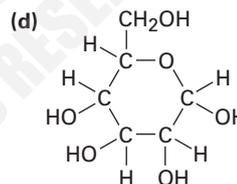
**Aspirina**  
**(ácido acetilsalicílico)**



**Vitamina C**  
**(ácido ascórbico)**

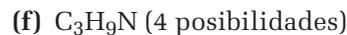
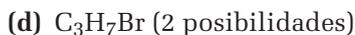


**Nicotina**



**Glucosa**

**1.30** Convierta las siguientes fórmulas moleculares en estructuras de enlace-línea que sean consistentes con las reglas de valencia:



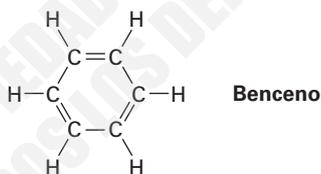
**1.31** Dibuje una representación tridimensional del átomo de oxígeno que tiene al carbono en etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , utilizando la convención de las líneas continuas, de cuña y discontinuas.

**1.32** El ácido oxaloacético, un intermediario importante en el metabolismo de los alimentos, tiene la fórmula  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$  y contiene tres enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y dos enlaces  $\text{O}-\text{H}$ . Proponga dos posibles estructuras.

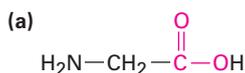
- 1.33 Dibuje estructuras para las siguientes moléculas, mostrando los pares solitarios:
- Acronitrilo,  $C_3H_3N$ , que contiene un enlace doble carbono-carbono y un enlace triple carbono-nitrógeno
  - Etilmetil éter,  $C_3H_8O$ , que contiene un átomo de oxígeno enlazado con dos carbonos
  - Butano,  $C_4H_{10}$ , que contiene una cadena de cuatro átomos de carbono
  - Ciclohexano,  $C_6H_{10}$ , que contiene un anillo de seis átomos de carbono y un enlace doble carbono-carbono
- 1.34 Metóxido de potasio,  $KOCH_3$ , contiene enlaces covalente y iónico. ¿Cuál cree que es cuál?

### Hibridación

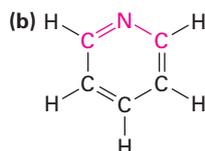
- 1.35 ¿Cuál es el tipo de hibridación de cada átomo de carbono en el acetoni-trilo (problema 1.26)?
- 1.36 ¿Qué tipo de hibridación espera para cada átomo de carbono en las siguientes moléculas?
- Propano,  $CH_3CH_2CH_3$
  - 2-Metilpropeno,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3C=CH_2 \end{array}$
  - 1-Buten-3-ino,  $H_2C=CH-C\equiv CH$
  - Ácido acético,  $\begin{array}{c} O \\ || \\ CH_3COH \end{array}$
- 1.37 ¿Cuál es la forma del benceno y cuál es la hibridación que espera para cada carbono?



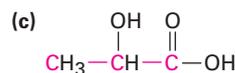
- 1.38 ¿Cuáles son los ángulos de enlace que espera para cada una de las siguientes moléculas y qué clase de hibridación espera para el átomo central en cada una de ellas?



**Glicina**  
(un aminoácido)



**Piridina**

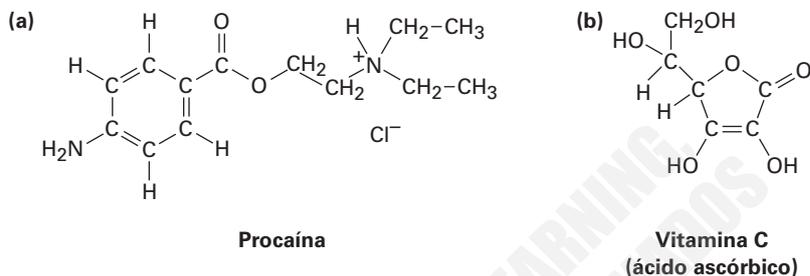


**Ácido láctico**  
(en leche agria)

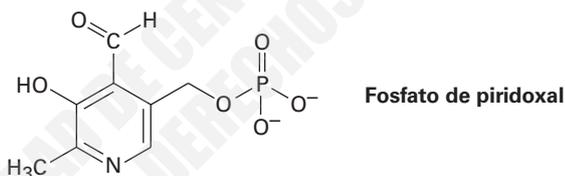
1.39 Proponga estructuras para moléculas que cumplan las siguientes descripciones:

- (a) Contiene dos carbonos  $sp^2$ -hibridizados y tres carbonos  $sp^3$ -hibridizados  
 (b) Contiene sólo cuatro carbonos, todos son  $sp^2$ -hibridizados  
 (c) Contiene dos carbonos  $sp$ -hibridizados y dos carbonos  $sp^2$ -hibridizados

1.40 ¿Qué tipo de hibridación espera para cada átomo de carbono en las siguientes

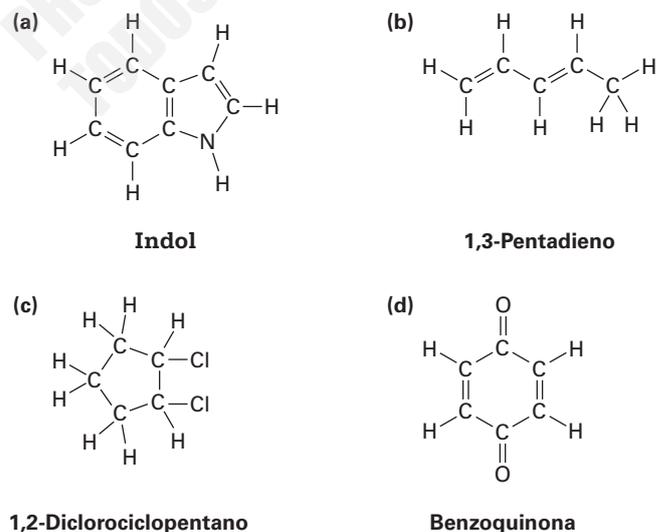


1.41 El fosfato de piridoxal, relativamente cercano a la vitamina B<sub>6</sub>, está involucrado en un gran número de reacciones metabólicas. Indique la hibridación y prediga los ángulos de enlace para cada átomo de carbono no terminal.

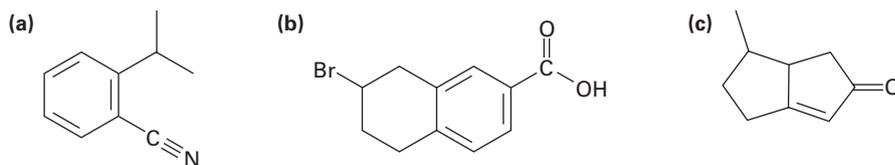


### Estructuras de esqueleto

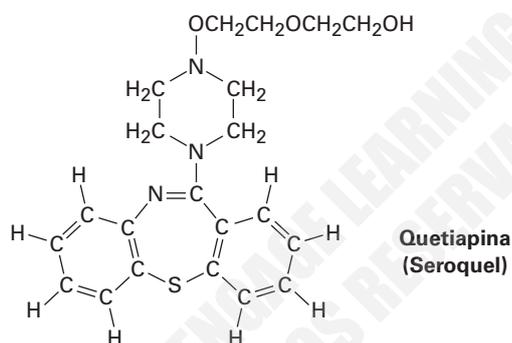
1.42 Convierta las siguientes estructuras en representaciones de esqueleto:



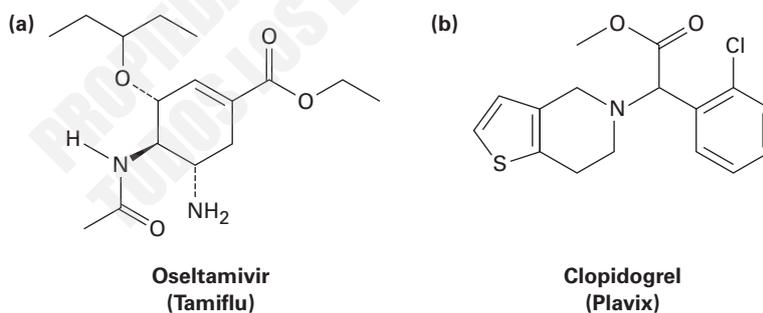
- 1.43 Indique el número de hidrógenos unidos a cada uno de los átomos de carbono en las siguientes sustancias y dé la fórmula molecular de cada una:



- 1.44 La quetiapina, comercializada como Seroquel, es un medicamento fuertemente prescrito como antipsicótico utilizado en el tratamiento de la esquizofrenia y el desorden bipolar. Convierta la siguiente representación en una estructura de esqueleto y proporcione la fórmula molecular de la quetiapina.



- 1.45 Indique el número de hidrógenos enlazados a cada átomo de carbono en (a) el agente antiinfluenza oseltamivir, comercializado como Tamiflu y (b) el inhibidor de acumulación de plaquetas, clopidogrel, comercializado como Plavix. Proporcione la fórmula molecular de cada uno.

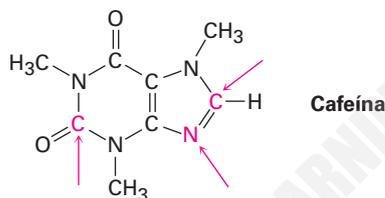


### Problemas generales

- 1.46 ¿Por qué supone que nadie ha sido capaz de preparar ciclopentino como una molécula estable?



- 1.47 El aleno,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , es algo inusual porque tiene dos enlaces dobles adyacentes. Dibuje una representación mostrando los orbitales involucrados en los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en el aleno. ¿Tiene el átomo de carbono central hibridación  $sp^2$  o  $sp$ ? ¿Qué hay acerca de la hibridación de los carbonos terminales? ¿Qué forma predice para el aleno?
- 1.48 El aleno (véase el problema 1.47) está relacionado estructuralmente con el dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ . Dibuje una representación mostrando los orbitales involucrados en los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  del  $\text{CO}_2$  e identifique la hibridación probable del carbono.
- 1.49 Complete la estructura de electrón-punto de la cafeína, mostrando todos los pares de electrones no enlazados e identifique la hibridación de los átomos indicados.



- 1.50 Aunque casi todas las especies orgánicas estables tienen átomos de carbono tetravalentes, también existen algunas con átomos de carbono trivalentes; los carbocationes son una de esa clase de compuestos.

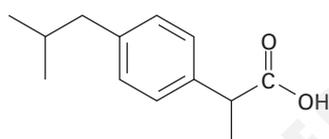


- (a) ¿Cuántos electrones de valencia tiene el átomo de carbono con carga positiva?
- (b) ¿Qué hibridación espera que tenga este átomo de carbono?
- (c) ¿Cuál es la probable geometría del carbocatión?
- 1.51 Un carbanión es una especie que contiene un átomo de carbono trivalente con carga negativa.

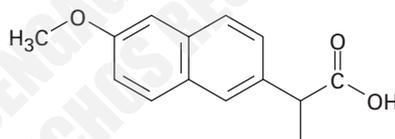


- (a) ¿Cuál es la relación electrónica entre un carbanión y un compuesto de nitrógeno trivalente como el  $\text{NH}_3$ ?
- (b) ¿Cuántos electrones de valencia tiene el átomo de carbono con carga negativa?
- (c) ¿Qué hibridación espera que tenga este átomo de carbono?
- (d) ¿Cuál es la probable geometría del carbanión?

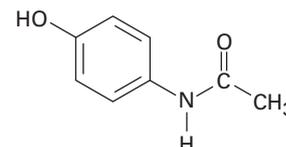
- 1.52 Las especies donde el *carbono* es divalente, llamadas carbenos, son capaces de tener una existencia efímera; por ejemplo, el metileno,  $\text{:CH}_2$ , es el carbeno más simple. Sus dos electrones no compartidos pueden estar apareados en un orbital o no apareados en distintos orbitales. Prediga el tipo de hibridación que espera que adopte el carbono en el metileno singulete (con espín apareado), y en el metileno triplete (con espín no apareado). Dibuje una figura de cada uno y diga cuáles son los tipos de orbitales de valencia presentes en el carbono.
- 1.53 Hay dos sustancias distintas con la fórmula  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; dibújelas y diga en qué difieren.
- 1.54 Hay dos sustancias distintas con la fórmula  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; dibújelas y diga en qué difieren.
- 1.55 Hay dos sustancias distintas con la fórmula  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ; dibújelas y diga en qué difieren.
- 1.56 Hay tres sustancias distintas que contienen un enlace doble carbono-carbono y tienen la fórmula  $\text{C}_4\text{H}_8$ ; dibújelas y diga en qué difieren.
- 1.57 La mayor parte de los fármacos más comunes que puede adquirir en la farmacia sin receta y tenerlos en su botiquín son analgésicos suaves como el ibuprofeno (Advil, Motrin), naproxeno (Aleve) y acetaminofeno (Tylenol).



Ibuprofeno



Naproxeno



Acetaminofén

- (a) ¿Cuántos carbonos con hibridación  $sp^3$  tiene cada molécula?
- (b) ¿Cuántos carbonos con hibridación  $sp^2$  tiene cada molécula?
- (c) ¿Puede encontrar alguna similitud en sus estructuras?

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 2

**Enlaces covalentes  
polares: ácidos y bases**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



ácido o una base de Brønsted–Lowry está expresada por su **constante de acidez**,  $K_a$ , o por el logaritmo negativo de la constante de acidez,  $pK_a$ . A mayor  $pK_a$ , más débil es el ácido. Es más útil la definición de Lewis de ácidos y bases. Un **ácido de Lewis** es un compuesto que tiene un orbital vacío de baja energía que puede aceptar un par de electrones; son ejemplos  $Mg^{2+}$ ,  $BF_3$  y  $AlCl_3$  y  $H^+$ . Una **base de Lewis** es un compuesto que puede donar un par de electrones sin compartir; son ejemplos  $NH_3$  y  $H_2O$ . La mayor parte de las moléculas orgánicas que contienen oxígeno y nitrógeno pueden actuar como bases de Lewis hacia los ácidos suficientemente fuertes.

Una variedad de **interacciones no covalentes** tiene un efecto significativo en las propiedades de las biomoléculas grandes. El enlace por **punto de hidrógeno**, esta formado por las interacciones atractivas entre un átomo de hidrógeno polarizado positivamente unido a un átomo de oxígeno o nitrógeno con un par de electrones sin compartir en otro átomo de O o N, y es particularmente importante en las formas de determinadas proteínas y ácidos nucleicos.

## EJERCICIOS

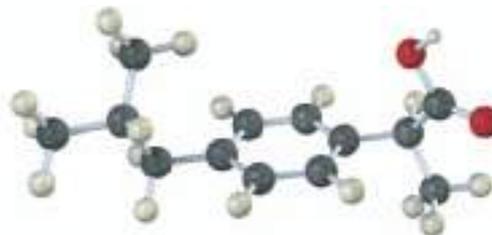
### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 2.1 a 2.19 aparecen dentro del capítulo.)

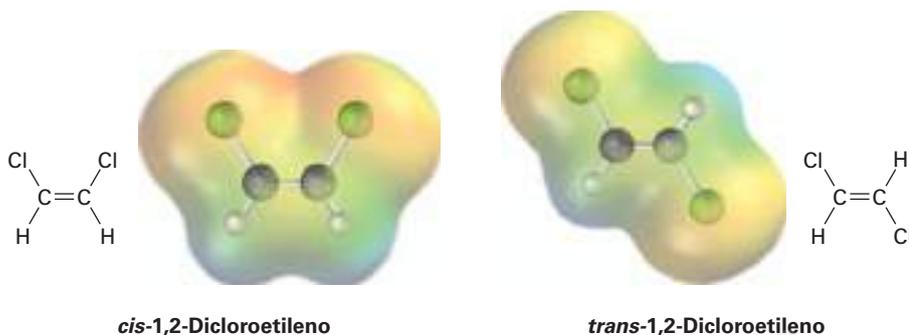
- 2.20** Complete los enlaces múltiples en el siguiente modelo del naftaleno,  $C_{10}H_8$  (gris = C, marfil = H). ¿Cuántas estructuras de resonancia tiene el naftaleno? Dibújelas.



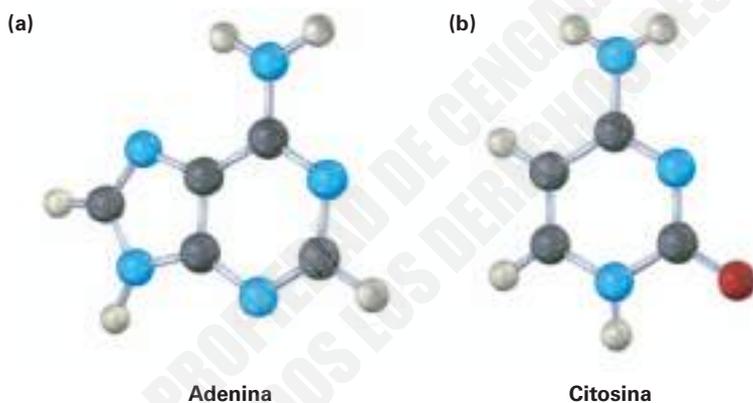
- 2.21** El siguiente modelo es una representación del ibuprofeno, uno de los analgésicos más comunes. Indique la posición de los enlaces múltiples y dibuje una estructura de esqueleto del compuesto (gris = C, rojo = O, marfil = H).



- 2.22 El *cis*-1,2 dicloroetileno y el *trans*-dicloroetileno son *isómeros*, compuestos con la misma fórmula pero diferentes estructuras químicas. Observe los siguientes mapas de potencial electrostático e indique cuál de los compuestos tiene un momento dipolar.

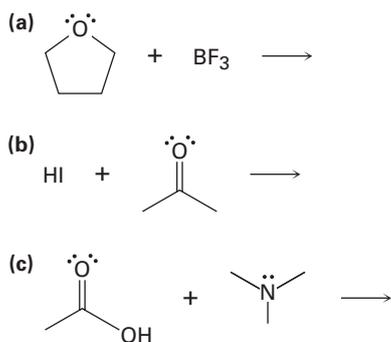


- 2.23 Los siguientes modelos moleculares son representaciones de (a) adenina y (b) citosina, constituyentes del ADN (ácido desoxirribonucleico). Indique para ambos las posiciones de los enlaces múltiples y de los pares no enlazados y dibuje una estructura de esqueleto para cada compuesto (gris = C, rojo = O, azul = N, marfil = H).

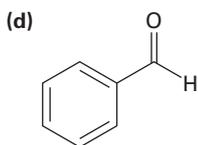
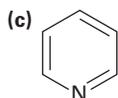
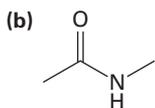
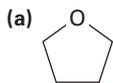


### PROBLEMAS SOBRE EL MECANISMO DE LAS REACCIONES

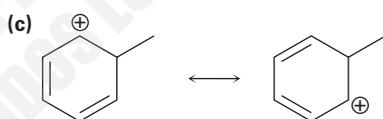
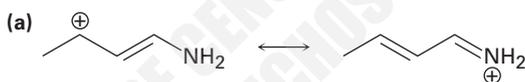
- 2.24 Prediga el (los) producto(s) de las siguientes reacciones ácido/base. Dibuje las flechas curvas correspondientes para demostrar la formación y la ruptura de los enlaces.



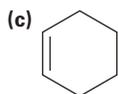
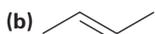
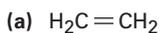
**2.25** Utilice la notación de flechas curvas para dibujar la forma protonada de cada una de las bases de Lewis que se muestran a continuación.



**2.26** Utilice la notación de flechas curvas para demostrar el flujo de electrones en la forma de resonancia de la izquierda para lograr la configuración que vemos en la derecha.



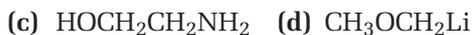
**2.27** Los enlaces dobles también pueden actuar como bases de Lewis, compartiendo sus electrones con ácidos de Lewis. Utilice la notación de flechas curvas para demostrar cómo reaccionará cada doble enlace con el HCl, y dibuje el carbocatión resultante.



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Electronegatividad y momentos dipolares

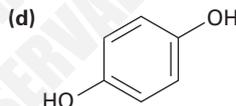
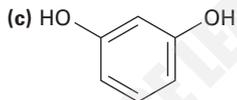
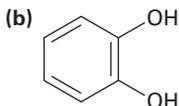
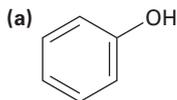
2.28 Identifique al elemento más electronegativo en cada una de las siguientes moléculas:



2.29 Utilice la tabla de electronegatividad dada en la figura 2.2 para predecir cuál de los enlaces en cada uno de los siguientes pares es más polar, e indicar la dirección de la polaridad del enlace para cada compuesto.



2.30 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene un momento dipolar? Indique la dirección esperada en cada una.



2.31 (a) La longitud del enlace  $\text{H}-\text{Cl}$  es de 136 pm, ¿cuál sería el momento dipolar de  $\text{HCl}$  si la molécula fuese 100 por ciento iónica,  $\text{H}^+ \text{Cl}^-$ ?

(b) El momento dipolar real del  $\text{HCl}$  es de 1.08 D. ¿Cuál es el carácter iónico porcentual del enlace  $\text{H}-\text{Cl}$ ?

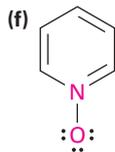
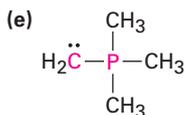
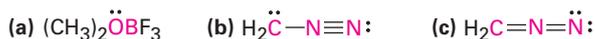
2.32 El fosgeno,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ , tiene un momento dipolar menor que el formaldehído,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , aun cuando contiene átomos de cloro electronegativos en lugar del hidrógeno. Explique.

2.33 El fluorometano ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\mu = 1.81$  D) tiene un momento dipolar menor que el clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\mu = 1.87$  D), aun cuando el flúor es más electronegativo que el cloro. Explique.

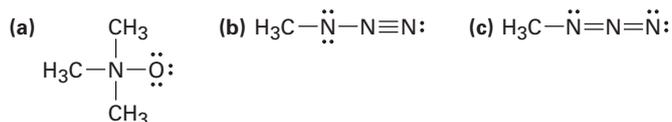
2.34 El metanotiol,  $\text{CH}_3\text{SH}$ , tiene un momento dipolar sustancial ( $\mu = 1.52$ ), aun cuando el carbono y el azufre tienen electronegatividades idénticas. Explique

### Cargas formales

2.35 Calcule las cargas formales en los átomos mostrados en rojo.

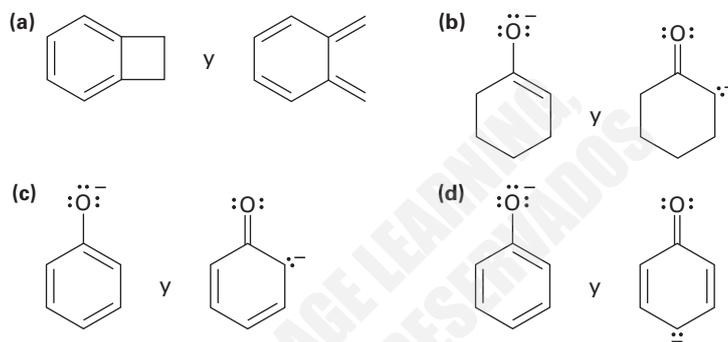


2.36 Asigne cargas formales a los átomos en cada una de las siguientes moléculas.

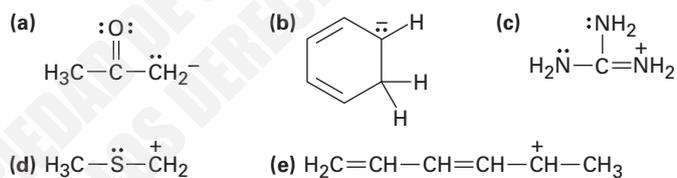


### Resonancia

2.37 ¿Cuál de los siguientes pares de estructuras representan formas de resonancia?



2.38 Dibuje tantas estructuras de resonancia como pueda para las siguientes especies:



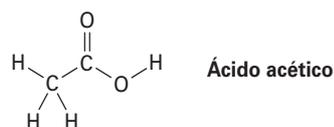
2.39 El 1,3-ciclobutadieno es una molécula rectangular con dos enlaces dobles más cortos y dos enlaces sencillos más largos, ¿por qué las siguientes estructuras no representan formas de resonancia?



### Ácidos y bases

2.40 Los alcoholes pueden reaccionar como ácidos débiles o como bases débiles, al igual que el agua. Muestre la reacción del metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , con un ácido fuerte como el  $\text{HCl}$  y con una base fuerte como  $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{NH}_2$ .

2.41 El hidrógeno  $\text{O}-\text{H}$  en el ácido acético es mucho más ácido que cualquiera de los hidrógenos  $\text{C}-\text{H}$ . Explique este resultado utilizando estructuras de resonancia.



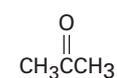
2.42 Dibuje estructuras electrón–punto para las siguientes moléculas, indicando cualquier par de electrones sin compartir. ¿Cuáles de los siguientes compuestos actúan como ácidos de Lewis y cuáles como bases de Lewis?

- (a)  $\text{AlBr}_3$  (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  (c)  $\text{BH}_3$   
 (d)  $\text{HF}$  (e)  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (f)  $\text{TiCl}_4$

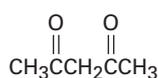
2.43 Escriba los productos de las siguientes reacciones ácido–base:

- (a)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons ?$   
 (b)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaNH}_2 \rightleftharpoons ?$   
 (c)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^- + \text{NaOH} \rightleftharpoons ?$

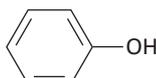
2.44 Clasifique las siguientes sustancias en orden creciente de acidez:



**Acetona**  
( $\text{p}K_a = 19.3$ )



**2,4-Pentanediona**  
( $\text{p}K_a = 9$ )



**Fenol**  
( $\text{p}K_a = 9.9$ )



**Ácido acético**  
( $\text{p}K_a = 4.76$ )

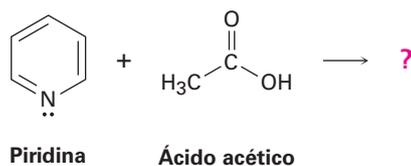
2.45 ¿Cuál, si es que la hay, de las cuatro sustancias del problema 2.44 es un ácido suficientemente fuerte como para reaccionar casi por completo con  $\text{NaOH}$ ? (El  $\text{p}K_a$  del  $\text{H}_2\text{O}$  es de 15.74.)

2.46 El ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{p}K_a = 9.25$ ), tiene un  $\text{p}K_a$  menor que el del ion metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{p}K_a = 10.66$ ). ¿Cuál es la base más fuerte, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o la metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )? Explique.

2.47 ¿Es el anión *ter*-butóxido una base suficientemente fuerte para reaccionar con el agua? En otras palabras, ¿puede prepararse una disolución de *ter*-butóxido de potasio en agua? El  $\text{p}K_a$  del alcohol *ter*-butílico es de aproximadamente 18.



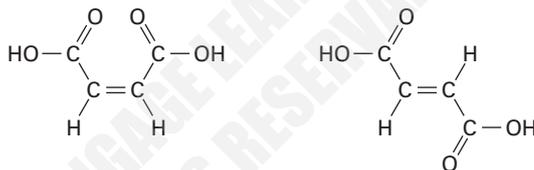
2.48 Escriba la estructura del producto formado en la reacción de la base orgánica piridina con el ácido orgánico ácido acético y utilice flechas curvas para indicar la dirección del flujo electrónico.



- 2.49** Calcule los valores de  $K_a$  a partir de los siguientes  $pK_a$ :
- (a) Acetona,  $pK_a = 19.3$  (b) Ácido fórmico,  $pK_a = 3.75$
- 2.50** Calcule los valores de  $pK_a$  a partir de las siguientes  $K_a$ :
- (a) Nitrometano,  $K_a = 5.0 \times 10^{-11}$  (b) Ácido acrílico,  $K_a = 5.6 \times 10^{-5}$
- 2.51** ¿Cuál es el pH de una disolución 0.050 M del ácido fórmico,  $pK_a = 3.75$ ?
- 2.52** El bicarbonato de sodio,  $\text{NaHCO}_3$ , es la sal de sodio del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $pK_a = 6.37$ . ¿Cuáles de las sustancias mostradas en el problema 2.44 reaccionarán de manera significativa con el bicarbonato de sodio?

### Problemas generales

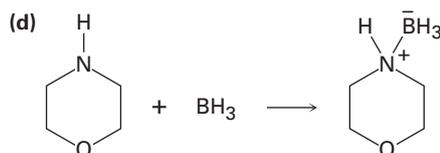
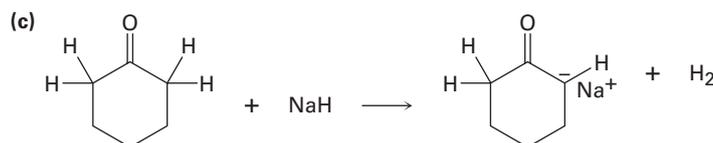
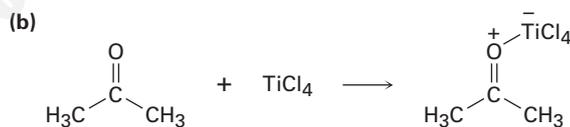
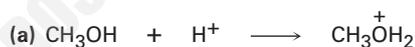
- 2.53** El ácido maleico tiene un momento dipolar, sin embargo, el ácido fumárico —un ácido muy parecido— sustancia involucrada en el ciclo del ácido cítrico, no lo tiene. Explique por qué.



Ácido maleico

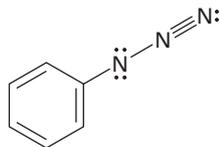
Ácido fumárico

- 2.54** Suponga que tiene dos botellas sin etiqueta, una contiene fenol ( $pK_a = 9.9$ ) y la otra contiene ácido acético ( $pK_a = 4.76$ ). De acuerdo con su respuesta al problema 2.52, sugiera una manera sencilla para determinar lo que hay en cada botella.
- 2.55** Identifique los ácidos y las bases en las siguientes reacciones:



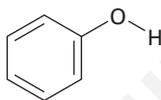
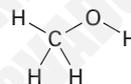


- 2.60** El grupo funcional *azida*, tal como ocurre en el azidobenceno, contiene tres átomos de nitrógeno adyacentes. Se muestra una estructura de resonancia para el azidobenceno. Dibuje tres estructuras de resonancia adicionales y asigne cargas formales adecuadas a los átomos de las cuatro.

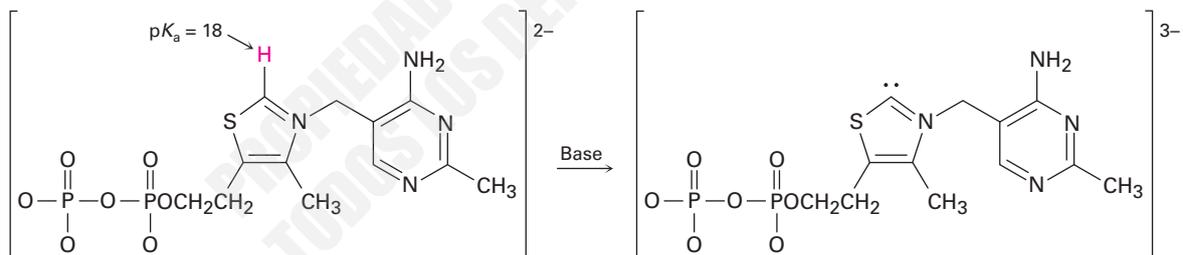


Azidobenceno

- 2.61** El fenol,  $C_6H_5OH$ , es un ácido más fuerte que el metanol,  $CH_3OH$ , aun cuando ambos contienen un enlace  $O-H$ . Dibuje las estructuras de los aniones resultantes a partir de la pérdida del  $H^+$  del fenol y del metanol y utilice estructuras de resonancia para explicar la diferencia en la acidez.

Fenol ( $pK_a = 9.89$ )Metanol ( $pK_a = 15.54$ )

- 2.62** El difosfato de tiamina (TPP), un derivado de la vitamina  $B_1$  necesario para el metabolismo de la glucosa, es un ácido débil que puede ser desprotonado por la base. Asigne cargas formales a los átomos apropiados, tanto el TPP como en su producto desprotonado.



Difosfato de tiamina (TPP)

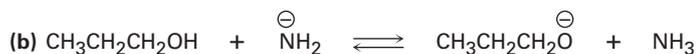
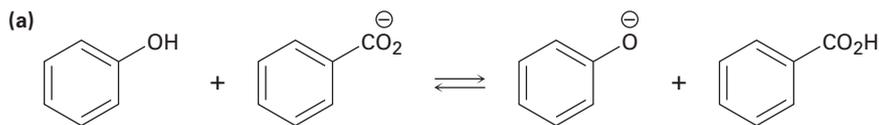
- 2.63** Determine si cada uno de los siguientes compuestos o iones posee un momento dipolar.

(a) Ion carbonato ( $CO_3^{2-}$ )

(b)  $-\ddot{O}-$

(c)  $\overset{\oplus}{C}(CH_3)_3$

**2.64** Utilice la tabla de  $pK_a$  del Apéndice B para determinar ¿Cuál es la dirección de la reacción favorecida por el equilibrio?.



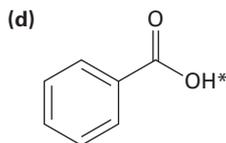
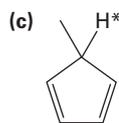
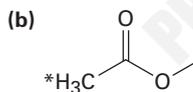
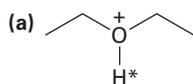
**2.65** ¿Qué fuerza molecular es predominantemente responsable para cada una de las siguientes observaciones?

(a) El  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ , un compuesto que se encuentra en la cera de parafina, es sólido a temperatura ambiente, mientras que el octano es líquido en esta misma situación.

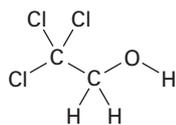
(b) El  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  posee un punto de ebullición mayor que el  $\text{CH}_4$ .

(c) El  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , que se encuentra en el vinagre, se disuelve en agua, pero no en el aceite, para facilitar la respuesta puede asumir que el aceite es  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ .

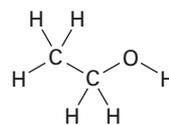
**2.66** Dibuje la base conjugada de cada uno de los siguientes compuestos (el hidrógeno ácido de cada caso se marca con un asterisco \*).



- 2.67** El 1,1,1-Tricloroetanol es un ácido 1000 veces más fuertes que el etanol aún cuando ambos poseen bases conjugadas en donde la carga negativa se encuentra sobre el oxígeno. Proporcione una explicación para esta observación.



**1,1,1-Trichloroethanol**  
( $pK_a = 12.2$ )



**Ethanol**  
( $pK_a = 16.0$ )

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 3

**Compuestos Orgánicos:  
Alcanos y su  
estereoquímica**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



los cuales difieren en sus conexiones entre átomos, se llaman **isómeros constitucionales**.

Los enlaces sencillos carbono-carbono en los alcanos se forman por un traslape  $\sigma$  de los orbitales híbridos  $sp^3$  del carbono. La rotación es posible alrededor de los enlaces  $\sigma$  debido a su simetría cilíndrica y, por tanto, los alcanos pueden existir en gran número de **conformaciones** que se interconvierten rápidamente. Las **proyecciones de Newman** hacen posible visualizar las consecuencias espaciales de la rotación del enlace al mirar directamente a lo largo del eje del enlace carbono-carbono. No todas las conformaciones de los alcanos son igualmente estables. La **conformación escalonada** del etano es 12 kJ/mol (2.9 kcal/mol) más estable que la **conformación eclipsada** debido a la **tensión torsional**. En general, cualquier alcano es más estable cuando todos sus enlaces están alternados.

hidrocarburos, 66

isómeros, 67

isómeros constitucionales, 67

proyección de Newman, 80

saturado, 66

sustituyente, 73

tensión estérica, 83

tensión torsional, 81

## EJERCICIOS

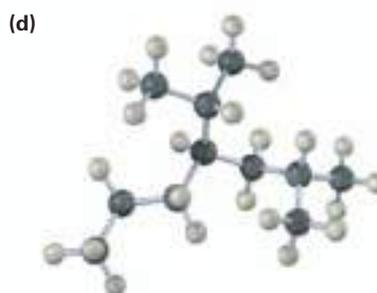
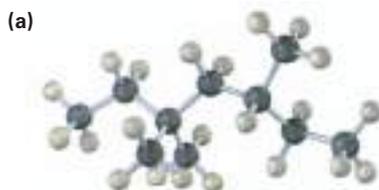
### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 3.1 a 3.18 aparecen dentro del capítulo.)

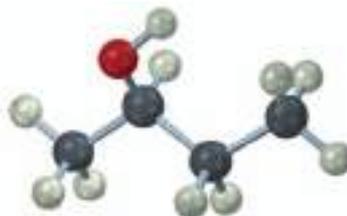
**3.19** Identifique los grupos funcionales en las siguientes sustancias y convierta cada representación en una fórmula molecular (rojo = O, azul = N).



**3.20** Dé los nombres de IUPAC para los siguientes alcanos y convierta cada representación en una estructura de esqueletos:



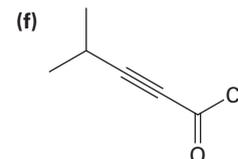
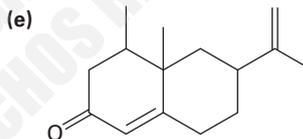
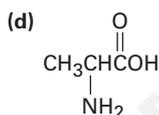
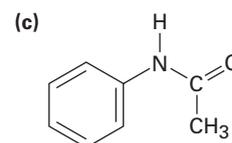
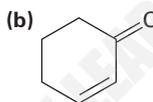
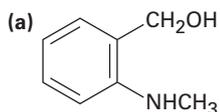
- 3.21 Dibuje una proyección de Newman a lo largo del enlace C2–C3 de la siguiente conformación de 2-butanol.



### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Grupos funcionales

- 3.22 Localice e identifique los grupos funcionales en las siguientes moléculas.



- 3.23 Proponga estructuras que cumplan con las siguientes descripciones:

- (a) Una cetona con cinco carbonos    (b) Una amida de cuatro carbonos  
 (c) Un éster con cinco carbonos    (d) Un aldehído aromático  
 (e) Un ceto éster    (f) Un amino alcohol

- 3.24 Proponga estructuras para lo siguiente:

- (a) Una cetona  $C_4H_8O$     (b) Un nitrilo  $C_5H_9N$   
 (c) Un dialdehído  $C_4H_6O_2$     (d) Un bromoalqueno  $C_6H_{11}Br$   
 (e) Un alcano  $C_6H_{14}$     (f) Un hidrocarburo cíclico saturado  $C_6H_{12}$   
 (g) Un dieno (dialqueno)  $C_5H_8$     (h) Un ceto alqueno  $C_5H_8O$

- 3.25 Pronostique la hibridación del átomo de carbono en cada uno de los siguientes grupos funcionales

- (a) Cetona    (b) Nitrilo    (c) Ácido carboxílico

**3.26** Dibuje las estructuras de las siguientes moléculas:

- (a) *Biacetilo*  $C_4H_6O_2$ , una sustancia con aroma a mantequilla; no contiene anillos o enlaces múltiples carbono-carbono
- (b) *Etilenimina*  $C_2H_5N$ , una sustancia usada en la síntesis de polímeros de melamina; no contiene enlaces múltiples
- (c) *Glicerol*  $C_3H_8O_3$ , una sustancia aislada a partir de la grasa y utilizada en los cosméticos; tiene un grupo  $-OH$  en cada carbono.

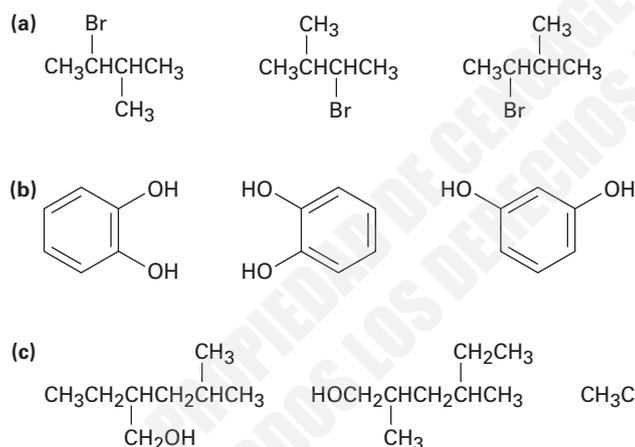
### Isómeros

**3.27** Dibuje las estructuras que coincidan con las siguientes descripciones (hay varias posibilidades):

- (a) Tres isómeros con la fórmula  $C_8H_{18}$
- (b) Dos isómeros con la fórmula  $C_4H_8O_2$

**3.28** Dibuje las estructuras de los nueve isómeros del  $C_7H_{16}$ .

**3.29** En cada uno de los siguientes conjuntos, ¿cuáles estructuras representan el mismo compuesto y cuáles representan diferentes compuestos?



**3.30** Existen siete isómeros constitucionales con la fórmula  $C_4H_{10}O$ . Dibuje tantas como pueda.

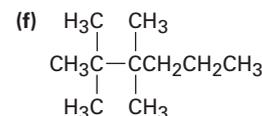
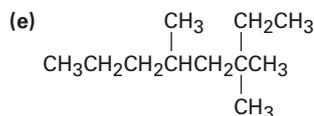
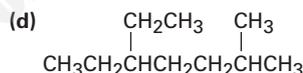
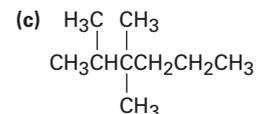
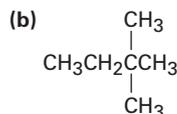
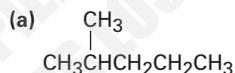
**3.31** Dibuje tantos compuestos como pueda que se ajusten a las siguientes descripciones:

- (a) Alcoholes con la fórmula  $C_4H_{10}O$
- (b) Aminas con la fórmula  $C_5H_{13}N$
- (c) Cetonas con la fórmula  $C_5H_{10}O$
- (d) Aldehídos con la fórmula  $C_5H_{10}O$
- (e) Ésteres con la fórmula  $C_4H_8O_2$
- (f) Éteres con la fórmula  $C_4H_{10}O$

- 3.32 Dibuje compuestos que contengan lo siguiente:
- (a) Un alcohol primario      (b) Un nitrilo terciario  
 (c) Un tiol secundario      (d) Alcoholes primarios y secundarios  
 (e) Un grupo isopropilo      (f) Un carbono cuaternario

### Nombre de compuestos

- 3.33 Dibuje y nombre los derivados monobromados del pentano,  $C_5H_{11}Br$ .
- 3.34 Dibuje y nombre los derivados monoclorados del 2,5-dimetilhexano,  $C_8H_{17}Cl$ .
- 3.35 Dibuje las estructuras para los siguientes nombres:
- (a) 2-metilheptano      (b) 4-etil-2,2-dimetilhexano  
 (c) 4-etil-3,4-dimetiloctano      (d) 2,3,4-trimetilheptano  
 (e) 3,3-dietil-2,5-dimetilnonano      (f) 4-isopropil-3-metilheptano
- 3.36 Dibuje un compuesto que:
- (a) Tenga únicamente carbonos primarios y terciarios  
 (b) No tenga carbonos secundarios ni terciarios  
 (c) Tenga cuatro carbonos secundarios
- 3.37 Dibuje un compuesto que:
- (a) Tenga nueve hidrógenos primarios  
 (b) Tenga únicamente hidrógenos primarios
- 3.38 Dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos:



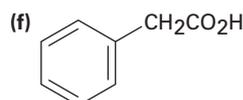
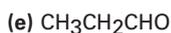
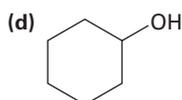
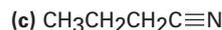
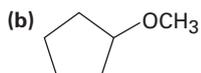
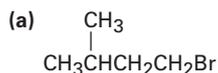
- 3.39 Nombre los cinco isómeros del  $C_6H_{14}$ .
- 3.40 Explique por qué es incorrecto cada uno de los siguientes nombres:
- (a) 2,2-dimetil-6-etilheptano      (b) 4-etil-5,5-dimetilpentano  
 (c) 3-etil-4,4-dimetilhexano      (d) 5,5,6-trimetiloctano  
 (e) 2-isopropil-4-metilheptano
- 3.41 Proponga estructuras y dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos:
- (a) Un dietildimetilhexano      (b) Un alcano (3-metilbutil)-sustituido

### Conformaciones

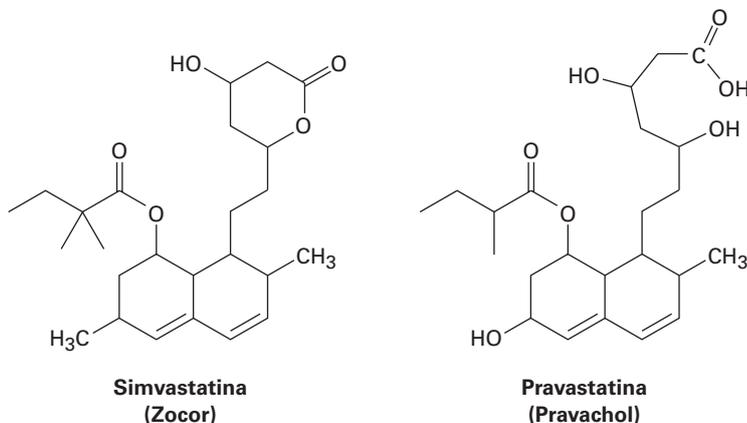
- 3.42** Considere al 2-metilbutano (isopentano). Mirando a lo largo del enlace C2–C3:
- Dibuje una proyección de Newman de la conformación más estable.
  - Dibuje una proyección de Newman de la conformación menos estable.
  - Dado que una interacción eclipsada  $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3$  cuesta 11 kJ/mol (2.5 kcal/mol) y una interacción de gauche  $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3$  cuesta 3.8 kJ/mol (0.9 kcal/mol), haga una gráfica cuantitativa de energía en función de la rotación alrededor del eje C2–C3.
- 3.43** ¿Cuáles son las energías relativas de las tres conformaciones alternadas posibles alrededor del enlace C2–C3 en el 2,3-dimetilbutano? (Véase el problema 3.42.)
- 3.44** Construya un diagrama cualitativo de la energía potencial para la rotación alrededor del enlace C–C del 1,2-dibromoetano. ¿Cuál es la conformación que esperaríamos sea la más estable? Etiquete las conformaciones anti y gauche del 1,2-dibromoetano.
- 3.45** ¿Cuál conformación del 1,2-dibromoetano (problema 3.44) esperaríamos que tenga el mayor momento dipolar? El momento dipolar del 1,2-dibromoetano observado es  $\mu = 1.0 \text{ D}$ . ¿Qué le indica esto acerca de la conformación real de la molécula?
- 3.46** Dibuje la conformación más estable del pentano y utilice cuñas y líneas punteadas para representar los enlaces que salgan y vayan hacia atrás del papel, respectivamente.
- 3.47** Dibuje la conformación más estable del 1,4-diclorobutano, utilice cuñas y líneas punteadas para representar enlaces que salgan y vayan hacia atrás del papel, respectivamente.

### Problemas generales

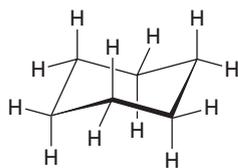
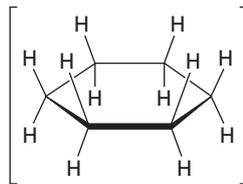
- 3.48** Para cada uno de los siguientes compuestos, dibuje un isómero que tenga los mismos grupos funcionales.



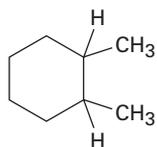
- 3.49** El ácido málico,  $C_4H_6O_5$ , se ha aislado de las manzanas; es un ácido dicarboxílico debido a que reacciona con dos equivalentes molares de la base.
- (a) Dibuje por lo menos cinco estructuras posibles.
- (b) Si el ácido málico tiene un alcohol secundario, ¿cuál es su estructura?
- 3.50** El formaldehído,  $H_2C=O$ , es conocido por todos los biólogos debido a su utilidad en la preservación de tejidos. Cuando es puro, el formaldehído se *trimeriza* para formar trioxano,  $C_3H_6O_3$ , el cual asombrosamente no tiene grupos carbonilo. Sólo es posible un derivado monobromado ( $C_3H_5BrO_3$ ) del trioxano. Proponga una estructura para el trioxano.
- 3.51** La barrera para la rotación alrededor del enlace C–C en el bromoetano es de 15 kJ/ mol (3.6 kcal/mol).
- (a) ¿Cuál es el valor de energía que podría asignar a una interacción eclipsada  $H \leftrightarrow Br$ ?
- (b) Construya un diagrama cuantitativo de la energía potencial en función de la rotación del enlace para el bromoetano.
- 3.52** Aumentar la sustitución alrededor de un enlace produce un incremento en la tensión; por ejemplo, tome los cuatro butanos sustituidos enlistados abajo; para cada compuesto, mire a lo largo del enlace C2–C3 y dibuje una proyección de Newman para las conformaciones más estable y menos estable. Use los datos de la tabla 3.5 para asignar los valores de la energía de tensión para cada conformación ¿Cuál de las ocho conformaciones es la más tensa? ¿Cuál es la menos tensa?
- (a) 2-metilbutano (b) 2,2-dimetilbutano  
(c) 2,3-dimetilbutano (d) 2,2,3-trimetilbutano
- 3.53** Los agentes para bajar el colesterol llamados *estatinas*, como la simvastatina (Zocor) y la pravastatina (Pravachol), están entre los fármacos más ampliamente prescritos en el mundo, con ventas anuales estimadas en \$25 billones de dólares. Identifique los grupos funcionales en ambas y diga en qué difieren las dos sustancias.



- 3.54 En el siguiente capítulo trataremos los *cicloalcanos*, hidrocarburos cíclicos saturados, y veremos que las moléculas por lo general adoptan conformaciones no planas, sino plegadas; por ejemplo, el ciclohexano tiene una forma plegada como una silla de una sala de espera en lugar de una forma plana. ¿Por qué?

**Ciclohexano no plano****Ciclohexano plano**

- 3.55 En el siguiente capítulo veremos que hay dos sustancias isoméricas llamadas 1,2-dimetilciclohexano. Explique.

**1,2-Dimetilciclohexano**

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 4

**Compuestos orgánicos:  
cicloalcanos y su  
estereoquímica**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido

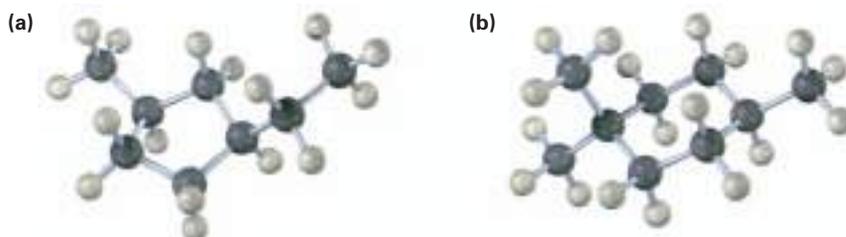


## EJERCICIOS

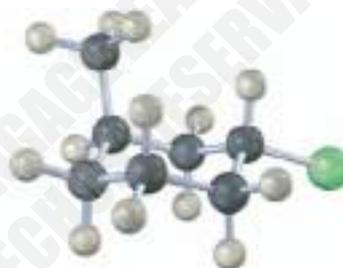
## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 4.1 a 4.21 aparecen dentro del capítulo.)

4.22 Nombre los siguientes cicloalcanos:



4.23 Nombre el siguiente compuesto e identifique cada sustituyente como axial o ecuatorial y diga si la conformación que se muestra en forma de silla es la más estable (verde = Cl):



4.24 Un ciclohexano trisustituído con tres sustituyentes —rojo, verde y azul— se somete a una interconversión de anillo para su conformación de silla alternativa. Identifique cada sustituyente como axial o ecuatorial y muestre las posiciones ocupadas por los tres sustituyentes en la forma interconvertida del anillo. Interconversión del anillo.



- 4.25 El siguiente ciclohexano derivado tiene tres sustituyentes: rojo, verde y azul. Identifique cada sustituyente como axial o ecuatorial, e identifique cada par de relaciones (rojo-azul, rojo-verde y azul-verde) como cis o trans.



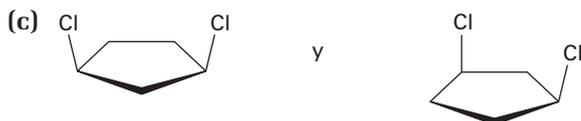
- 4.26 La glucosa existe en dos formas que tienen en el equilibrio una relación de 36:64. Dibuje una estructura de esqueleto de cada una, describa la diferencia entre ellas y diga cuál de las dos piensa que es más estable (rojo = O).

 $\alpha$ -Glucosa $\beta$ -Glucosa

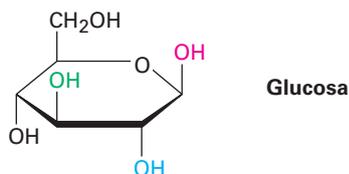
## PROBLEMAS ADICIONALES

### Isómeros de cicloalcanos

- 4.27 Dibuje los cinco cicloalcanos con la fórmula  $C_5H_{10}$ .
- 4.28 Dibuje dos isómeros constitucionales del *cis*-1,2-dibromociclopentano.
- 4.29 Dibuje un estereoisómero del *trans*-1,3-dimetilciclobutano.
- 4.30 Diga si los siguientes pares de compuestos son idénticos, son isómeros constitucionales, estereoisómeros o no están relacionados.
- (a) *cis*-1,3-dibromociclohexano y *trans*-1,4-dibromociclohexano
- (b) 2,3-dimetilhexano y 2,3,3-trimetilpentano



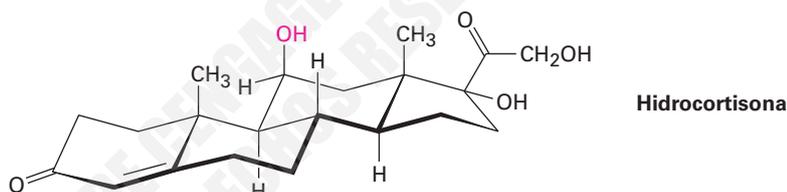
- 4.31 Dibuje tres isómeros de *trans*-1,2-diclorociclobutano e indique si son isómeros constitucionales o estereoisómeros.
- 4.32 Identifique cada par de relaciones entre los grupos  $-OH$  en la glucosa (rojo-azul, rojo-verde, rojo-negro, azul-verde, azul-negro, verde-negro) como *cis* o *trans*.



- 4.33 Dibuje el 1,3,5-trimetilciclohexano utilizando un hexágono para representar el anillo, ¿cuántos estereoisómeros *cis-trans* son posibles?

### Conformación y estabilidad de los cicloalcanos

- 4.34 La hidrocortisona, una hormona natural que se produce en las glándulas suprarrenales, con frecuencia se utiliza para tratar la inflamación, las alergias severas y otras diversas condiciones. ¿El grupo  $-OH$  indicado en la molécula es axial o ecuatorial?



- 4.35 Un ciclohexano disustituido 1,2-*cis*, como el *cis*-1,2-diclorociclohexano, debe tener un grupo axial y uno ecuatorial. Explique.
- 4.36 Un ciclohexano disustituido 1,2-*trans* debe tener ambos grupos axiales o ambos grupos ecuatoriales. Explique.
- 4.37 ¿Por qué es más estable un ciclohexano disustituido 1,3-*cis* que su isómero *trans*?
- 4.38 ¿Cuál es más estable, un ciclohexano disustituido 1,4-*trans* o su isómero *cis*?
- 4.39 El *cis*-1,2-dimetilciclobutano es menos estable que su isómero *trans*, pero el *cis*-1,3-dimetilciclobutano es más estable que su isómero *trans*. Dibuje las conformaciones más estables de ambos y explique.

4.40 A partir de la información en la figura 4.12 y la tabla 4.1, estime los porcentajes de moléculas que tienen sus sustituyentes en una orientación axial para los siguientes compuestos:

(a) Isopropilciclohexano

(b) Fluorociclohexano

(c) Ciclohexanocarbonitrilo,  $C_6H_{11}CN$ .

4.41 Suponga que tiene una variedad de ciclohexanos sustituidos en las posiciones indicadas. Identifique los sustituyentes como axiales o ecuatoriales; por ejemplo, una relación 1,2-cis significa que uno de los sustituyentes debe ser axial y uno ecuatorial, mientras que una relación 1,2-trans significa que ambos sustituyentes son axiales o ambos son ecuatoriales.

(a) 1,3-trans disustituido      (b) 1,4-cis disustituido

(c) 1,3-cis disustituido      (d) 1,5-trans disustituido

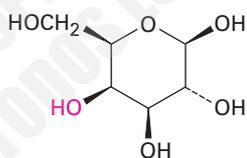
(e) 1,5-cis disustituido      (f) 1,6-trans disustituido

### Análisis conformacional del ciclohexano

4.42 Dibuje las dos conformaciones de silla del *cis*-1-cloro-2-metilciclohexano. ¿Cuál es la más estable y por cuánto?

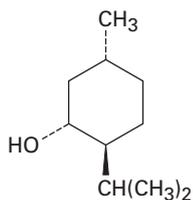
4.43 Dibuje las dos conformaciones de silla del *trans*-1-cloro-2-metilciclohexano. ¿Cuál es más estable?

4.44 La galactosa, un azúcar relacionado con la glucosa, contiene un anillo con seis miembros en el cual todos los sustituyentes, a excepción del grupo  $-OH$  indicado en rojo, son ecuatoriales. Dibuje la galactosa en su conformación de silla más estable.



Galactosa

4-45 Dibuje las dos conformaciones de silla del mentol y diga cuál es más estable.

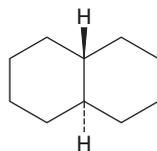


Mentol

- 4.46 Hay cuatro isómeros cis-trans del mentol (problema 4.45), incluyendo el que se muestra. Dibuje los otros tres
- 4.47 La conformación diaxial del *cis*-1,3-dimetilciclohexano es aproximadamente 23 kJ/mol (5.4 kcal/mol) menos estable que la conformación diecuatorial. Dibuje las dos conformaciones de silla posibles y sugiera una razón para la gran diferencia de energía.
- 4.48 ¿Aproximadamente cuánta tensión estérica produce la interacción 1,3-diaxial entre los dos grupos metilo en la conformación diaxial del *cis*-1,3-dimetilciclohexano? (Véase el problema 4.47.)
- 4.49 De acuerdo con su respuesta al problema 4.48, dibuje las dos conformaciones de silla del 1,1,3-trimetilciclohexano y estime la cantidad de energía de tensión en cada una. ¿Cuál conformación es favorecida?
- 4.50 Una de las dos estructuras de silla del *cis*-1-cloro-3-metilciclohexano es más estable que la otra por 15.5 kJ/mol (3.7 kcal/mol). ¿Cuál es? ¿Cuál es el costo de energía de una interacción 1,3-diaxial entre un cloro y un grupo metilo?

### Problemas generales

- 4.51 En el problema 4.20 vimos que la *cis*-decalina es menos estable que la *trans*-decalina. Suponga que las interacciones 1,3-diaxiales en la *cis*-decalina son similares a las que presenta el metilo en posición axial en el metilciclohexano [es decir, una interacción  $\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{H}$  cuesta 3,8 kJ/mol (0.9 kcal/mol)]. ¿Calcule la magnitud de la diferencia de energía entre la *cis* y la *trans*-decalina?
- 4.52 Utilizando tanto modelos moleculares como representaciones estructurales, explique por qué la *trans*-decalina es rígida y no puede doblar su anillo, mientras que la *cis*-decalina fácilmente puede doblar su anillo.
- 4.53 La *trans*-decalina es más estable que su isómero *cis*, pero el *cis*-biciclo[4.1.0]heptano es más estable que su isómero *trans*. Explique.

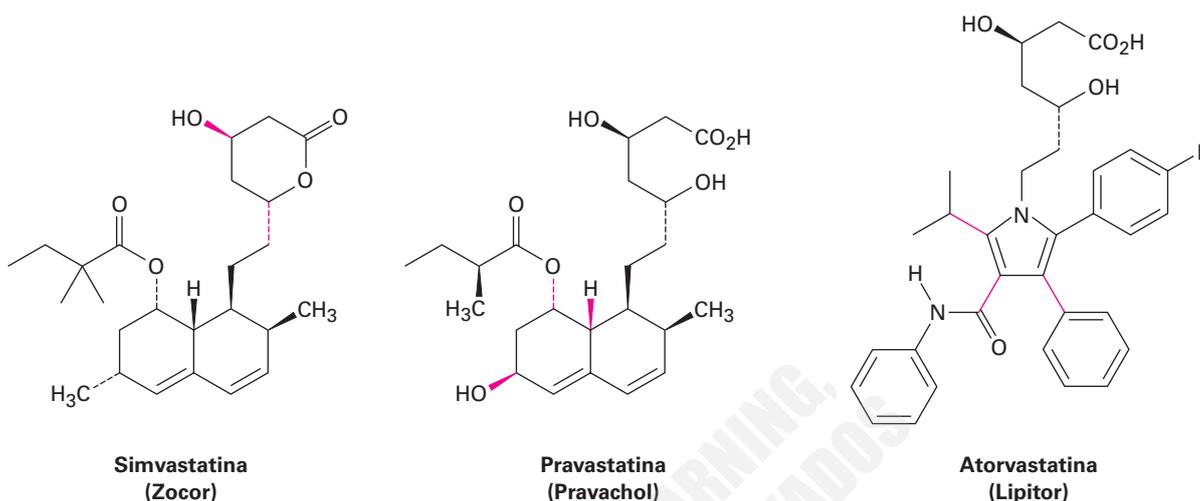


*trans*-Decalina

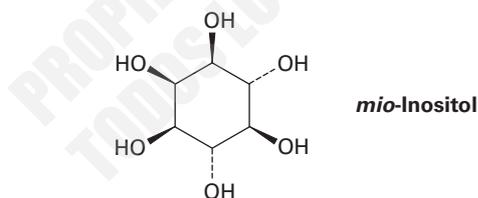


*cis*-Biciclo[4.1.0]heptano

- 4.54 Como se mencionó en el problema 3.53, las estatinas, como la simvastatina (Zocor), pravastatina (Pravachol) y atorvastatina (Lipitor) son los medicamentos más recetados en el mundo.



- (a) Los dos enlaces indicados en la simvastatina ¿son cis o trans?
- (b) ¿Cuáles son las relaciones cis/trans entre los tres enlaces indicados en la pravastatina?
- (c) ¿Por qué los tres enlaces indicados en la atorvastatina no pueden ser identificados como cis o trans?
- 4.55 El *mio*-inositol, uno de los isómeros del 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexahidrociclohexano, actúa como un factor de crecimiento tanto en animales como en microorganismos. Dibuje la conformación de silla más estable de *mio*-inositol.



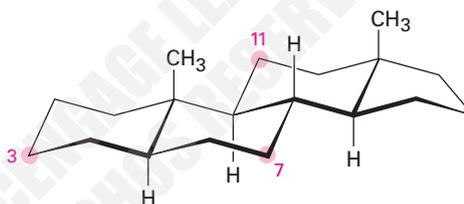
- 4.56 ¿Cuántos estereoisómeros cis-trans del *mio*-inositol (problema 4.55) hay? Dibuje la estructura del isómero más estable.

- 4.57 El químico Alemán J. Bredt propuso en 1935 que los bicicloalquenos como el 1-norborneno, que tienen un enlace doble de carbono en la cabeza de puente, están muy tensionados como para existir. Explique. (Hacer un modelo molecular puede ser útil.)

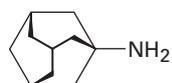


1-Norborneno

- 4.58 Diga si cada uno de los siguientes sustituyentes en un esteroide es axial o ecuatorial. (Un sustituyente que está “arriba” se ubica en la cara superior de la molécula como está dibujado y un sustituyente que está “abajo” se halla en la cara inferior.)
- Sustituyente arriba en C3
  - Sustituyente abajo en C7
  - Sustituyente abajo en C11



- 4.59 La amantadina es un agente antiviral que es activo contra la infección de influenza tipo A. Dibuje una representación tridimensional de la amantadina mostrando los anillos del ciclohexano con conformación de silla.



Amantadina

- 4.60 Este caso es muy difícil. Hay dos diferentes sustancias llamadas *trans*-1,2-dimetilciclopentano. ¿Cuál es la relación entre ellas? (Estudiaremos este tipo de isomería en el próximo capítulo.)





Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 5

**Estereoquímica en los  
centros tetraédricos**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



curva dibujada en la dirección de la prioridad decreciente ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) para los tres grupos restantes va en el sentido de las manecillas del reloj, el centro quiral tiene la configuración *R*. Si la dirección va en el sentido contrario a las manecillas del reloj, el centro quiral tiene la configuración *S*.

Algunas moléculas tienen más de un centro quiral. Los enantiómeros tienen configuración opuesta en todos los centros quirales, mientras que los **diastereómeros** tienen la misma configuración en por lo menos un centro pero configuraciones opuestas en los demás. Los **epímeros** son diastereómeros que difieren en configuración en sólo un centro quiral. Un compuesto con  $n$  centros quirales puede tener un máximo de  $2^n$  estereoisómeros.

Los **compuestos meso** contienen centros quirales pero son totalmente aquirales debido a que tienen un plano de simetría. Las mezclas racémicas, o **racematos**, son mezclas 50:50 de enantiómeros (+) y (-). Las mezclas racémicas y los diastereómeros individuales difieren en sus propiedades físicas, como la solubilidad, el punto de fusión y el punto de ebullición.

Una molécula es **proquiral** si puede convertirse de aquiral a quiral en una sola etapa química. Un átomo proquiral con hibridación  $sp^2$  tiene dos caras, descritas como **Re** o **Si**. Un átomo proquiral con hibridación  $sp^3$  es un **centro proquiral** si, al cambiar uno de sus átomos unidos, resulta un centro quiral. El átomo cuyo reemplazo conduce a un centro quiral *R* es **pro-R**, y el átomo cuyo reemplazo conduce a un centro quiral *S* es **pro-S**.

diastereómeros, 131

enantiómeros, 1116

epímeros, 132

levógira, 122

mezcla racémica, 136

ópticamente activo, 121

proquiral, 141

quiral, 118

Reglas de Cahn-Ingold-

Prelog, 124

resolución, 136

rotación específica,  $[\alpha]_D$ , 122

## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

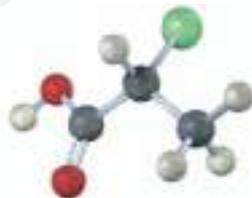
(Los problemas 5.1 a 5.25 aparecen dentro del capítulo.)

5.26 ¿Cuáles de las siguientes estructuras son idénticas? (Verde = Cl.)

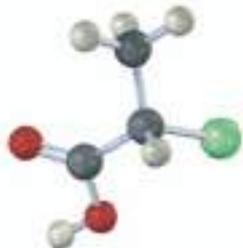
(a)



(b)



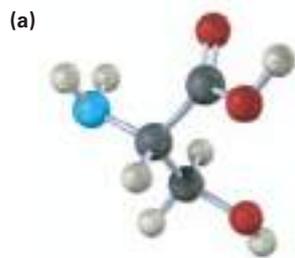
(c)



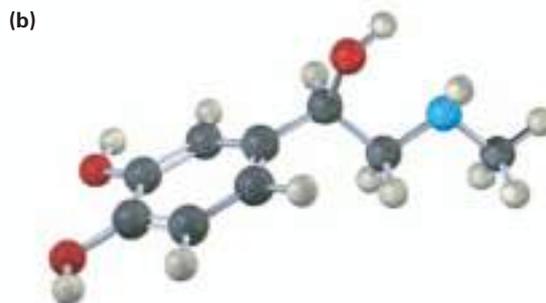
(d)



5.27 En las siguientes moléculas asigne la configuración *R* o *S* a los centros quirales (azul = N):

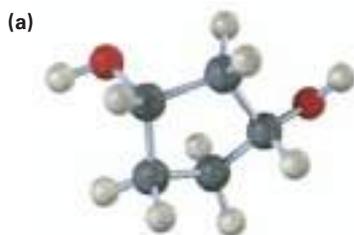


Serina



Adrenalina

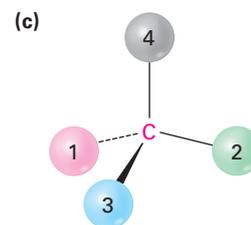
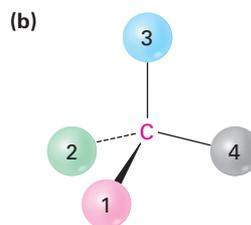
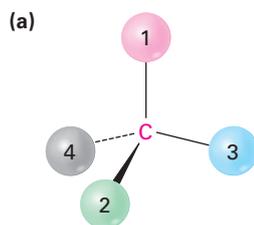
5.28 ¿Cuáles, si es que hay alguna, de las siguientes estructuras representan compuestos meso? (Azul = N; verde = Cl.)



5.29 Asigne la configuración *R* o *S* a cada centro quiral en la pseudoefedrina, un descongestionante que se vende sin receta médica y que se encuentra en fármacos para aliviar algunas molestias del resfriado (azul = N).

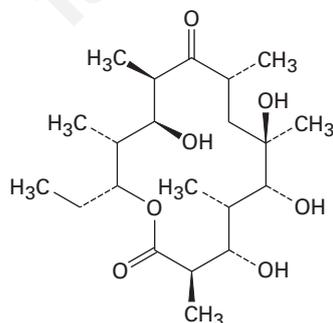


5.30 Oriente cada uno de los siguientes dibujos para que el grupo de menor rango esté hacia la parte posterior y luego asigne la configuración *R* o *S*:



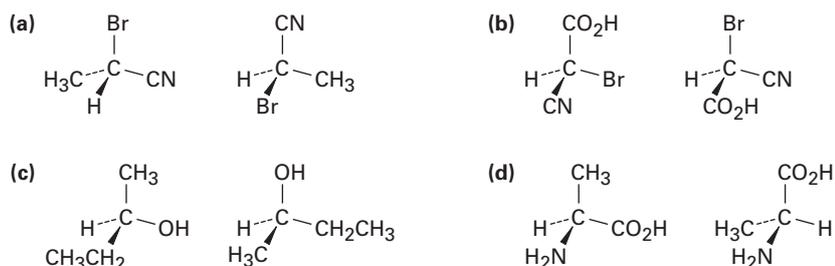
**PROBLEMAS ADICIONALES****Quiralidad y actividad óptica**

- 5.31 ¿Cuáles de los siguientes objetos son quirales?
- (a) Un balón de basquetbol      (b) Un tenedor  
 (c) Un vaso de vino              (d) Un palo de golf  
 (e) Una escalera de caracol      (f) Un copo de nieve
- 5.32 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son quirales? Dibújelos y marque los centros quirales.
- (a) 2,4-Dimetilheptano              (b) 5-Etil-3,3-dimetilheptano  
 (c) *cis*-1,4-Diclorociclohexano
- 5.33 Dibuje las moléculas quirales que coincidan con las siguientes descripciones:
- (a) Un cloroalcano,  $C_5H_{11}Cl$       (b) Un alcohol,  $C_6H_{14}O$   
 (c) Un alqueno,  $C_6H_{12}$               (d) Un alcano,  $C_8H_{18}$
- 5.34 Ocho alcoholes tienen la fórmula  $C_5H_{12}O$ . Dibújelos. ¿Cuáles son quirales?
- 5.35 Dibuje compuestos que coincidan con las siguientes descripciones:
- (a) Un alcohol quiral con cuatro carbonos  
 (b) Un ácido carboxílico quiral con la fórmula  $C_5H_{10}O_2$   
 (c) Un compuesto con dos centros quirales  
 (d) Un aldehído quiral con la fórmula  $C_3H_5BrO$
- 5.36 La eritronolida B es el precursor biológico de la eritromicina, un antibiótico de amplio espectro. ¿Cuántos centros quirales tiene la eritronolida B? Identifíquelos.

**Eritronolida B**

### Asignación de configuración a centros quirales

5.37 ¿Cuáles de los siguientes pares de estructuras representan al mismo enantiómero y cuáles a enantiómeros diferentes?

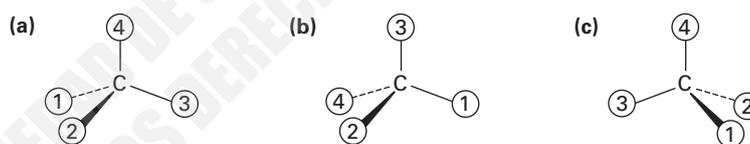


5.38 ¿Cuál es la relación entre las rotaciones específicas del (2*R*,3*R*)-dicloropentano y del (2*S*,3*S*)-dicloropentano? ¿Y entre el (2*R*,3*S*)-dicloropentano y el (2*R*,3*R*)-dicloropentano?

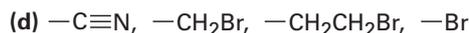
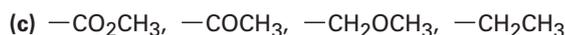
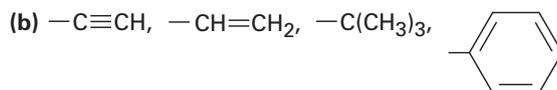
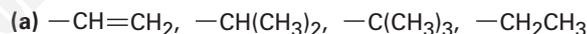
5.39 ¿Cuál es la configuración estereoquímica del enantiómero del (2*S*,4*R*)-2,4-octanodiol? (Un diol es un compuesto con dos grupos -OH.)

5.40 ¿Cuáles son las configuraciones estereoquímicas de los dos diastereómeros del (2*S*,4*R*)-2,4-octanodiol? Un diol es un compuesto con dos grupos -OH.)

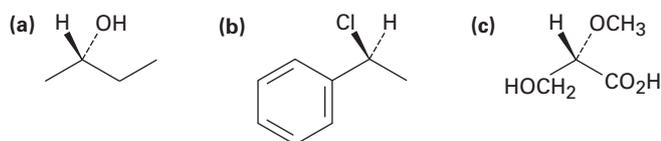
5.41 Oriente cada una de las siguientes representaciones de tal manera que el grupo con la prioridad más baja esté hacia atrás y después asigne configuración *R* o *S*:



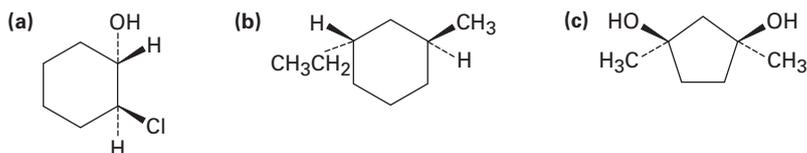
5.42 Asigne las prioridades de Cahn-Ingold-Prelog a los siguientes conjuntos de sustituyentes:



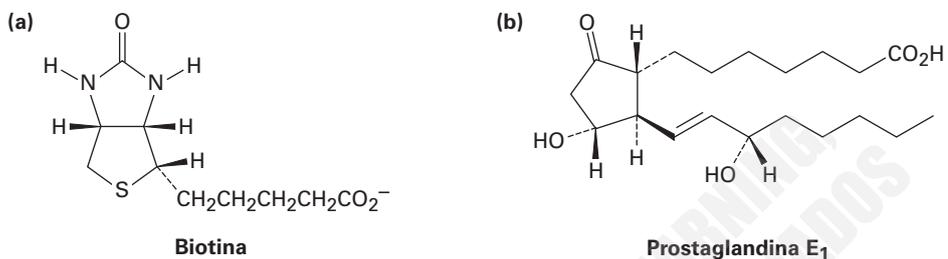
5.43 En las siguientes moléculas asigne la configuración *R* o *S* a los centros quirales:



5.44 En las siguientes moléculas asigne la configuración *R* o *S* a cada centro quiral:



5.45 En las siguientes moléculas biológicas asigne la configuración *R* o *S* a cada centro quiral:

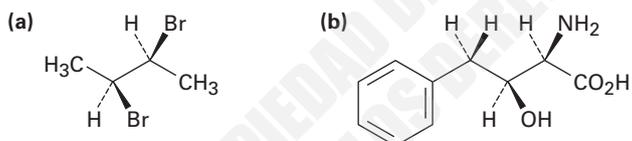


5.46 Dibuje las representaciones tetraédricas de las siguientes moléculas:

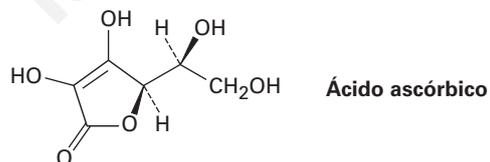
(a) (*S*)-2-clorobutano

(b) (*R*)-cloro-1-penteno [H<sub>2</sub>C=CHCH(Cl)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]

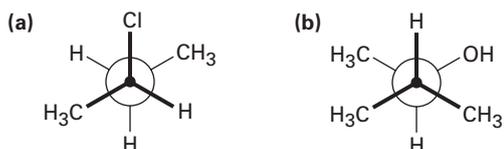
5.47 Asigne la configuración *R* o *S* a cada centro quiral en las siguientes moléculas:



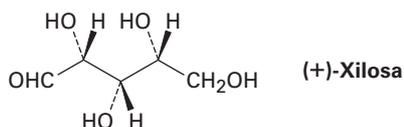
5.48 Asigne la configuración *R* o *S* a los centros quirales en el ácido ascórbico (vitamina C).



5.49 Asigne la estereoquímica *R* o *S* a los centros quirales en las siguientes proyecciones de Newman:

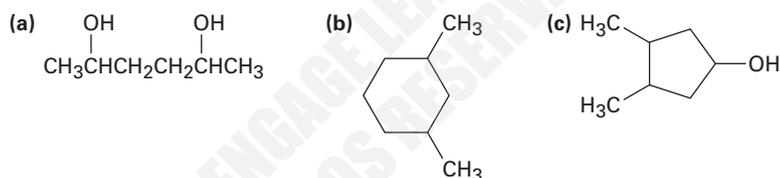


- 5.50 La xilosa es un azúcar común que se encuentra en varios tipos de madera, incluyendo arce y cereza. Debido a que es mucho menos propensa a causar caries que la sacarosa, la xilosa se ha utilizado en caramelos y goma de mascar. Asigne la configuración *R* o *S* a los centros quirales de la xilosa.

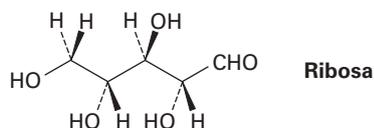


### Compuestos meso

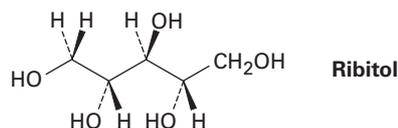
- 5.51 Dibuje ejemplos de los siguientes:
- Un compuesto meso con la fórmula  $C_8H_{18}$
  - Un compuesto meso con la fórmula  $C_9H_{20}$
  - Un compuesto con dos centros quirales, uno *R* y el otro *S*.
- 5.52 Dibuje la forma meso de cada una de las siguientes moléculas e indique el plano de simetría en cada una:



- 5.53 Dibuje la estructura de un compuesto meso que tiene cinco átomos de carbono y tres centros quirales.
- 5.54 La ribosa, una parte esencial del ácido ribonucleico (ARN), tiene la siguiente estructura:

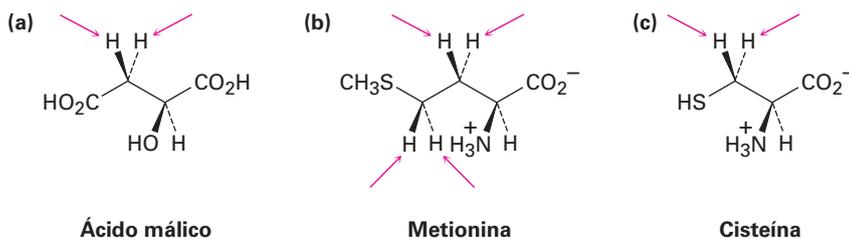


- ¿Cuántos centros quirales tiene la ribosa? Identifíquelos
  - ¿Cuántos estereoisómeros existen de la ribosa?
  - Dibuje la estructura del enantiómero de la ribosa.
  - Dibuje la estructura de un diastereómero de la ribosa.
- 5.55 En una reacción de gas hidrógeno con un catalizador de platino, la ribosa (problema se convierte en ribitol. ¿El ribitol es ópticamente activo o inactivo? Explique.

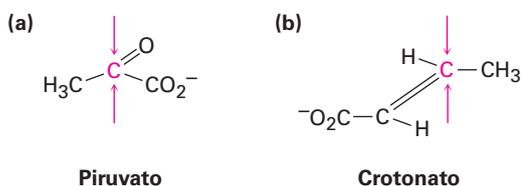


### Proquiralidad

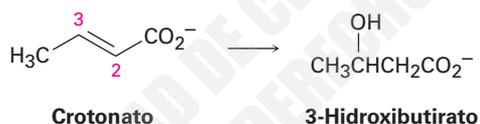
5.56 Identifique como *pro-R* o *pro-S* los hidrógenos indicados en las siguientes moléculas:



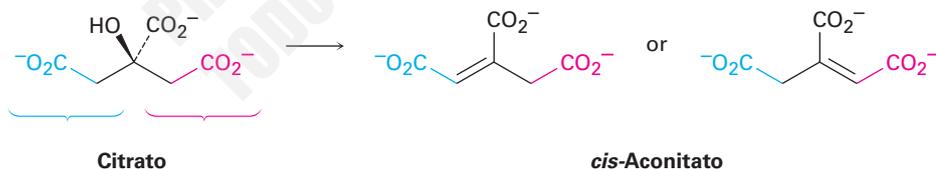
5.57 Identifique como *Re* o *Si* las caras indicadas en las siguientes moléculas:



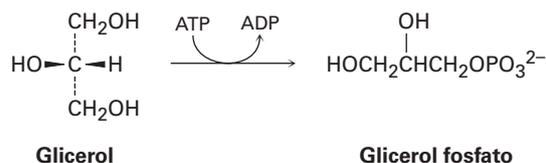
5.58 Una de las etapas en el metabolismo de las grasas es la hidratación de crotonato para producir 3-hidroxibutirato. La reacción ocurre por adición de  $-OH$  a la cara *Si* en el C3, seguida por la protonación en el C2, también desde la cara *Si*. Dibuje el producto de la reacción, mostrando la estereoquímica de cada etapa.



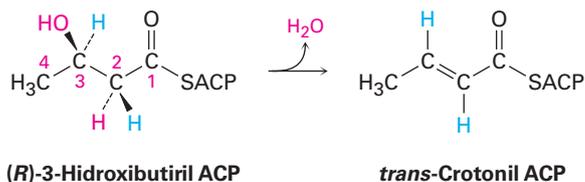
5.59 La deshidratación del citrato para producir *cis*-aconitato, una etapa en el ciclo del ácido cítrico, involucra el “grupo” *pro-R* del citrato en lugar del grupo *pro-S*. ¿Cuál de los siguientes productos se forma?



5.60 La primera etapa en el metabolismo del glicerol formado por la digestión de grasas es la fosforilación del grupo *pro-R*  $-CH_2OH$  por la reacción con adenosín trifosfato (ATP) para dar el correspondiente fosfato de glicerol más adenosín difosfato (ADP). Muestre la estereoquímica del producto.

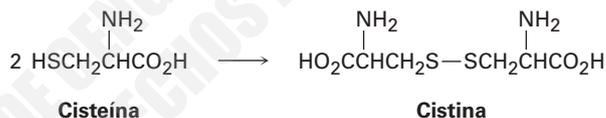


- 5.61 Una de las etapas en la biosíntesis de ácidos grasos es la deshidratación del (*R*)-3-hidroxiacetil ACP para dar *trans*-crotonil ACP. ¿La reacción elimina del C2 al hidrógeno *pro-R* o *pro-S*?

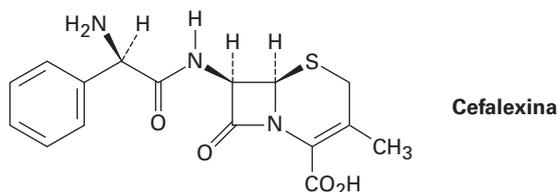


### Problemas generales

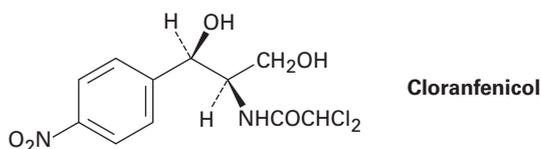
- 5.62 Dibuje todos los estereoisómeros posibles del ácido 1,2-ciclobutanodicarboxílico e indique las interrelaciones. ¿Cuáles, si es que hay alguno, son ópticamente activos? Haga lo mismo para el ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico.
- 5.63 Dibuje las representaciones tetraédricas de los dos enantiómeros del aminoácido cisteína,  $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , e identifique cada uno como *R* o *S*.
- 5.64 La forma en estado natural del aminoácido cisteína (problema 5.63) tiene la configuración *S* en su centro quiral. En el tratamiento con un agente oxidante débil, se juntan dos moléculas de cisteína para dar cistina, un disulfuro. Suponga que no se afecta el centro quiral por la reacción, ¿es ópticamente activa la cistina? Explique



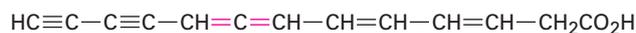
- 5.65 Dibuje las representaciones tetraédricas de las siguientes moléculas:
- (a) El enantiómero *2S,3R* del 2,3-dibromopentano
- (b) La forma meso del 3,5-heptanodiol
- 5.66 Asigne configuraciones *R,S* a los centros quirales en la cefalexina, que tiene el nombre comercial de Keflex, el antibiótico más recetado en Estados Unidos.



- 5.67 El cloranfenicol, un antibiótico aislado en 1949 de la bacteria *Streptomyces venezuelae*, es un antibiótico de amplio espectro en las infecciones bacterianas y es especialmente útil contra la fiebre tifoidea. Asigne configuraciones *R,S* a los centros quirales del cloranfenicol.

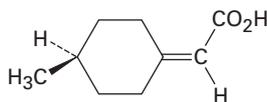


- 5.68** Los *alenos* son compuestos con enlaces dobles carbono-carbono adyacentes. Varios alenos son quirales, aun cuando no contienen centros quirales; por ejemplo, la micomicina, un antibiótico de origen natural que se aísla a partir de la bacteria *Nocardia acidophilus*, es quiral y tiene una  $[\alpha]_D = -130$ . Explique por qué la micomicina es quiral.



**Micomicina**

- 5.69** Ya se había realizado la resolución del ácido 4-metilciclohexilidenoacético en dos enantiómeros mucho antes de que se conociera los alenos (problema 5.68). ¿Por qué es quiral? ¿Qué similitud geométrica tiene con los alenos?



**Ácido 4-Metilciclohexilidenoacético**

- 5.70** El (*S*)-1-cloro-2-metilbutano experimenta una reacción inducida por luz con  $\text{Cl}_2$  para producir una mezcla de productos, entre los cuales están el 1,4-dicloro-2-metilbutano y el 1,2-dicloro-2-metilbutano.
- Escriba la reacción mostrando la estereoquímica correcta del reactivo.
  - Uno de los dos productos es ópticamente activo, pero el otro es ópticamente inactivo, ¿cuál es cuál?
- 5.71** ¿Cuántos estereoisómeros del 2,4-dibromo-3-cloropentano existen? Dibújelos e indique cuáles son ópticamente activos.
- 5.72** Dibuje el *cis*- y el *trans*-1,4-dimetilciclohexano en sus conformaciones de silla más estables.
- ¿Cuántos estereoisómeros del *cis*-1,4-dimetilciclohexano existen y cuántos del *trans*-1,4-dimetilciclohexano?
  - ¿Es quiral alguna de las estructuras?
  - ¿Cuáles son las relaciones estereoquímicas entre los diversos estereoisómeros del 1,4-dimetilciclohexano?
- 5.73** Dibuje el *cis*- y el *trans*-1,3-dimetilciclohexano en sus conformaciones de silla más estables.
- ¿Cuántos estereoisómeros del *cis*-1,3-dimetilciclohexano existen y cuántos del *trans*-1,3-dimetilciclohexano?
  - ¿Es quiral alguna de las estructuras?
  - ¿Cuáles son las relaciones estereoquímicas entre los diversos estereoisómeros del 1,3-dimetilciclohexano?



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 6

Perspectiva de las  
reacciones orgánicas

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



Muchas reacciones suceden en más de un paso e involucran la formación de un **intermediario de la reacción**. Un intermediario es una especie que permanece en un mínimo de energía entre pasos en la curva de la reacción y se forma brevemente durante el curso de la reacción.

## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 6.1 al 6.13 aparecen dentro del capítulo.)

- 6.14** El siguiente halogenuro de alquilo puede prepararse por adición de HBr a dos diferentes alquenos. Dibuje las estructuras de ambos (café rojizo = Br).

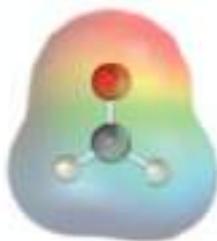


- 6.15** La siguiente estructura representa el carbocatión intermediario formado en la reacción de adición de HBr a dos diferentes alquenos. Dibuje las estructuras de ambos.



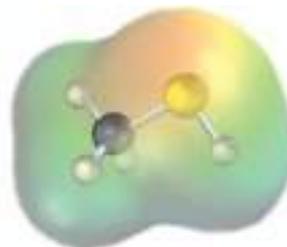
- 6.16** Se muestran los mapas de potencial electrostático del **(a)** formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y del **(b)** metanotiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ). ¿Es probable que el átomo de carbono del formaldehído sea electrofílico o nucleofílico? ¿Qué hay acerca del átomo de azufre en el metanotiol? Explique.

(a)



Formaldehído

(b)

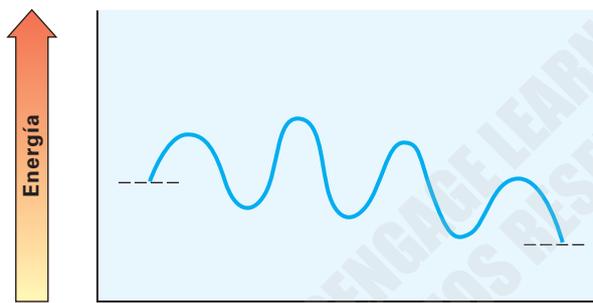


Metanotiol

6.17 Observe el siguiente diagrama de energía:



- (a) ¿Es positivo o negativo el  $\Delta G^\circ$  para la reacción? Indíquelo en el diagrama. (b) ¿Cuántos pasos están involucrados en la reacción?
- (c) ¿Cuántos estados de transición hay? Indíquelos en el diagrama
- 6.18 Observe el siguiente diagrama de energía para una reacción catalizada por una enzima:

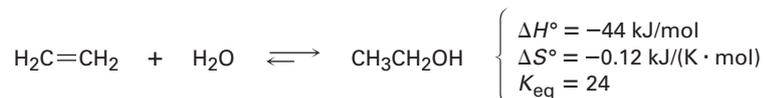


- (a) ¿Cuántos pasos están involucrados?
- (b) ¿Cuál paso es el más exergónico?
- (c) ¿Cuál paso es el más lento?

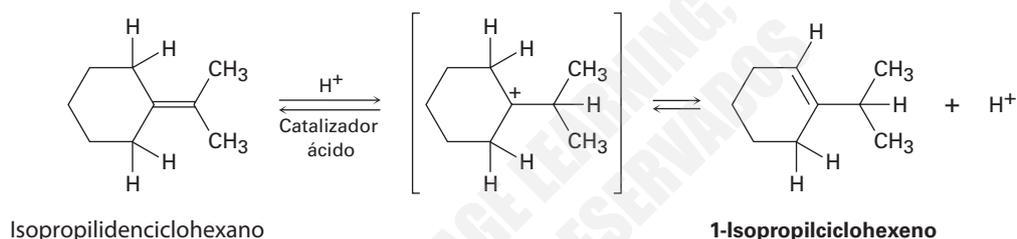
### DIAGRAMAS DE ENERGÍA Y MECANISMOS DE REACCIÓN

- 6.19 ¿Cuál es la diferencia entre un estado de transición y un intermediario?
- 6.20 Dibuje un diagrama de energía para una reacción de un paso con  $K_{eq} < 1$ . Indique las partes del diagrama que correspondan a los reactivos, productos, estado de transición,  $\Delta G^\ddagger$ . ¿Es positivo o negativo el  $\Delta G^\circ$ ?
- 6.21 Dibuje un diagrama de energía para una reacción de dos pasos con  $K_{eq} > 1$ . Indique el  $\Delta G^\circ$  total, los estados de transición y el intermediario. ¿Es positivo o negativo el  $\Delta G^\circ$ ?
- 6.22 Dibuje un diagrama de energía para una reacción exergónica de dos pasos cuyo segundo paso es más rápido que el primero.
- 6.23 Dibuje un diagrama de energía para una reacción con  $K_{eq} = 1$ . ¿Cuál es el valor de  $\Delta G^\circ$  en la reacción?

- 6.24** La adición de agua al etileno para producir etanol tiene los siguientes parámetros termodinámicos:

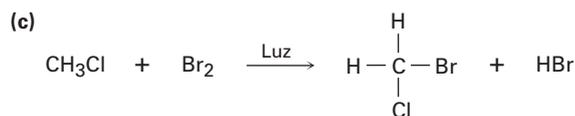
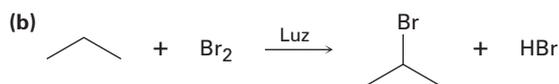
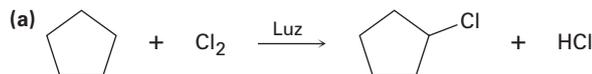


- (a) ¿Es la reacción exotérmica o endotérmica?  
 (b) ¿Es la reacción favorable (espontánea) o desfavorable (no espontánea) a temperatura ambiente (298 K)?
- 6.25** Cuando se trata al isopropilidenciclohexano con un ácido fuerte a temperatura ambiente, la isomerización ocurre por el mecanismo mostrado a continuación para producir 1-isopropilciclohexeno:

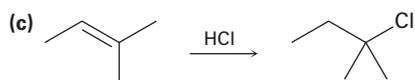
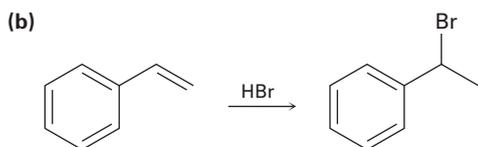
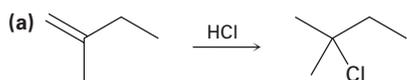


En el equilibrio, la mezcla del producto contiene alrededor de 30% de isopropilidenciclohexano y alrededor de 70% de 1-isopropilciclohexeno.

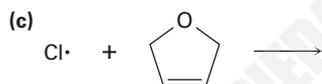
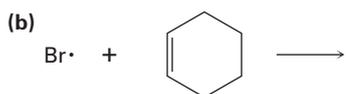
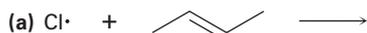
- (a) ¿Cuál es el valor aproximado de  $K_{\text{eq}}$  para la reacción?  
 (b) Dado que la reacción ocurre lentamente a temperatura ambiente, ¿cuál es aproximadamente su  $\Delta G^\ddagger$ ?  
 (c) Dibuje un diagrama de energía para la reacción.
- 6.26** Añada flechas curvas al mecanismo mostrado en el problema 6.25 para indicar el movimiento de electrones en cada etapa.
- 6.27** Dibuje el mecanismo de movimiento de electrones para cada una de las reacciones radicales que se presentan. Identifique cada paso como *iniciación*, *propagación* y *terminación*.



6.28 Dibuje el mecanismo completo para cada una de las reacciones polares que se presentan.



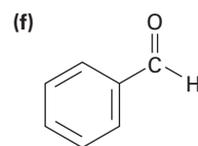
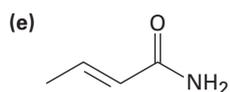
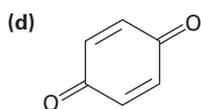
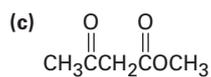
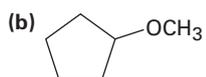
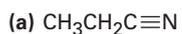
6.29 Utilice flechas curvas para mostrar el flujo de electrones y dibuje al carbono radical que se forma cuando se añaden los siguientes halógenos radicales a los alquenos correspondientes.



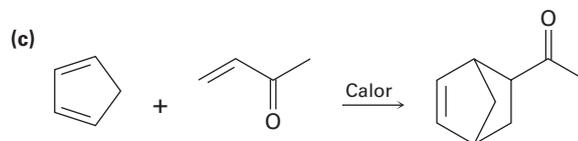
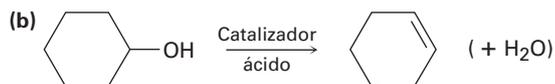
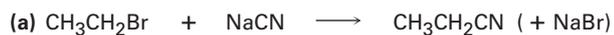
## PROBLEMAS GENERALES

### Reacciones polares

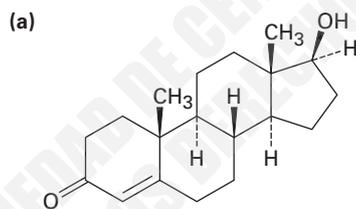
6.30 Identifique los grupos funcionales en las siguientes moléculas y muestre la polaridad de cada una:



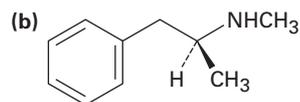
**6.31** Identifique las siguientes reacciones como adiciones, eliminaciones, sustituciones o rearreglos:



**6.32** Identifique los posibles sitios electrofílicos y nucleofílicos en cada una de las siguientes moléculas:

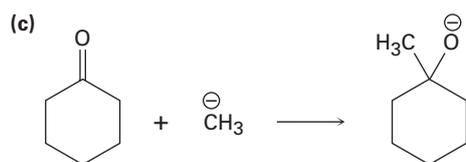
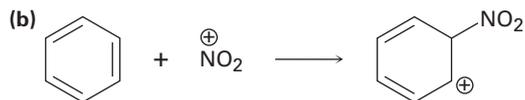


Testosterona

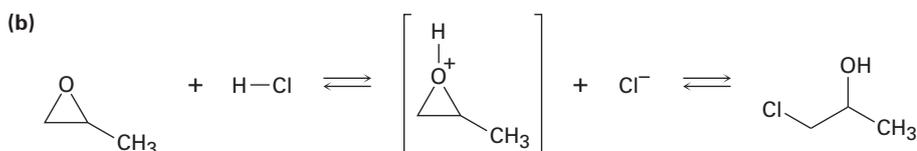
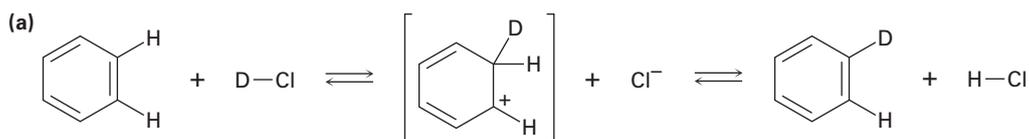


Metanfetamina

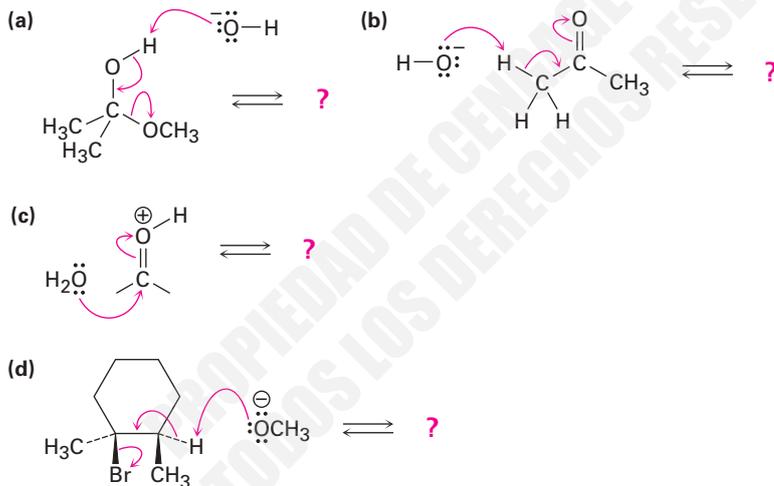
**6.33** Para cada una de las siguientes reacciones identifique el compuesto *electrófilo* y el *nucléfilo*.



6.34 Añada flechas curvas a las siguientes reacciones para indicar el flujo de electrones en cada una:



6.35 Siga el flujo de electrones indicado por las flechas curvas en cada una de las siguientes reacciones polares y pronostique el producto que resulta:

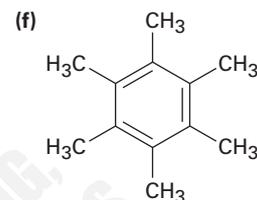
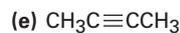
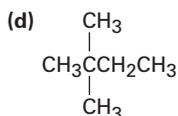
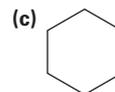
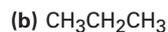
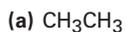


### Reacciones por radicales

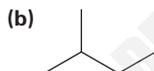
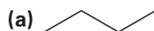
6.36 Cuando se irradia una mezcla de metano y cloro, la reacción comienza inmediatamente. Cuando se detiene la irradiación, la reacción disminuye paulatinamente pero no se detiene por completo. Explique.

6.37 La cloración del pentano por radicales es una manera pobre de preparar 1-cloropentano, pero la cloración del neopentano por radicales  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ , es una buena manera de preparar cloruro de neopentilo,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ . Explique.

**6.38** A pesar de las limitaciones de la cloración de alcanos por radicales, la reacción sigue siendo útil para la síntesis de ciertos compuestos halogenados. ¿Para cuáles de los siguientes compuestos la cloración por radicales da un solo producto monoclorado?

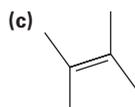
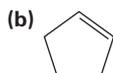
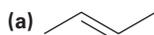


**6.39** Dibuje todos los distintos productos monoclorados que se podrían obtener de la cloración radical de estos compuestos. (No considere la estereoquímica de los productos en su respuesta).



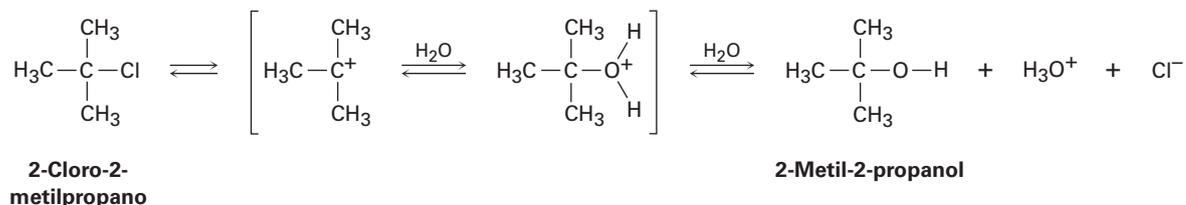
**6.40** Responda la pregunta 6.39 tomando en cuenta todos los estereoisómeros.

**6.41** Para cada uno de los siguientes alquenos utilice flechas curvas para demostrar cómo reaccionarían con un protón de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Dibuje el carbocatión que se formaría en cada caso.



### Problemas generales

- 6.42 El 2-cloro-2-metilpropano reacciona con agua en tres pasos para producir 2-metil-2-propanol. El primer paso es más lento que el segundo, el cual a su vez es mucho más lento que el tercero. La reacción sucede lentamente a temperatura ambiente y la constante de equilibrio es cercana a 1.

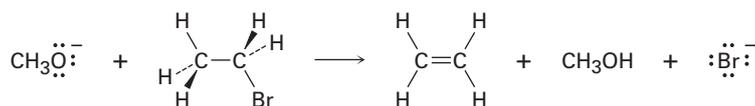


- (a) Dé valores aproximados para  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta G^\circ$  que sean consistentes con la información anterior.
- (b) Dibuje un diagrama de energía para la reacción, indicando todos los puntos de interés y asegurándose de que los niveles de energía relativos en el diagrama sean consistentes con la información dada.
- 6.43 Añada flechas curvas al mecanismo mostrado en el problema 6.42 para indicar el movimiento de electrones en cada paso.
- 6.44 La reacción del ion hidróxido con clorometano para producir metanol y ion cloruro es un ejemplo de un tipo de reacción general llamado *reacción de sustitución nucleofílica*:



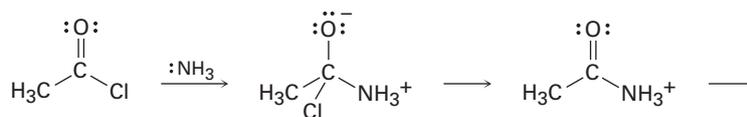
El valor de  $\Delta H^\circ$  para la reacción es de  $-75 \text{ kJ/mol}$  y el valor de  $\Delta S^\circ$  es de  $+54 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ . ¿Cuál es el valor de  $\Delta G^\circ$  (en  $\text{kJ/mol}$ ) a  $298 \text{ K}$ ? ¿Es la reacción exotérmica o endotérmica? ¿Es exergónica o endergónica?

- 6.45 El ion metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) reacciona con bromoetano en una sola etapa de acuerdo con la siguiente ecuación.

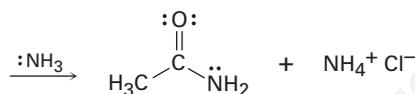


Identifique los enlaces rotos y formados, y dibuje flechas curvas para representar el flujo de electrones durante la reacción.

- 6.46 El amoníaco reacciona con el cloruro de acetilo ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) para dar acetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ). Identifique los enlaces que se rompen y forman en cada paso de la reacción y dibuje flechas curvas para representar el flujo de electrones en cada paso.

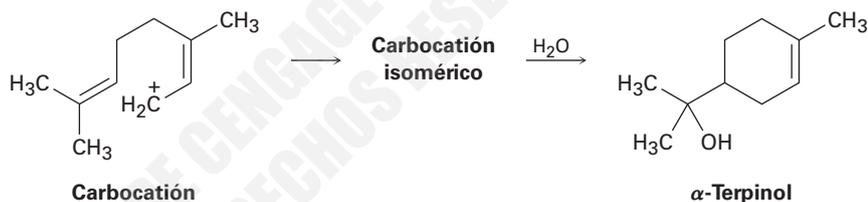


Cloruro de acetilo

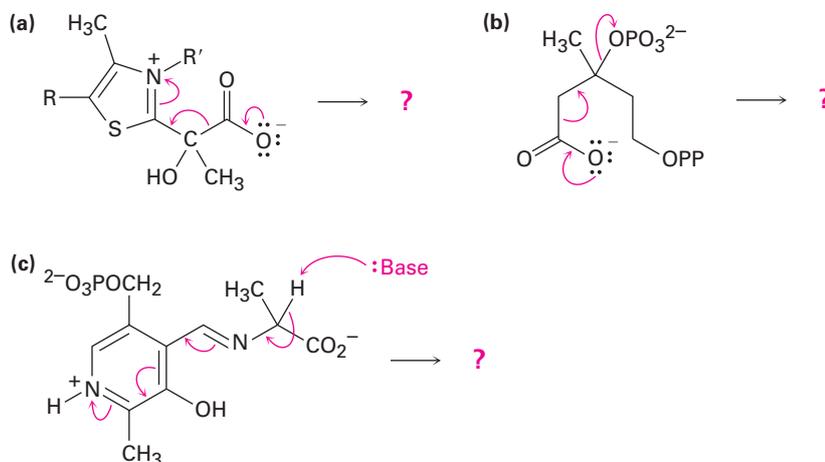


Acetamida

- 6.47 La molécula de  $\alpha$ -terpinol que existe en la naturaleza se biosintetiza por una ruta que incluye el siguiente paso:



- (a) Proponga una estructura probable para el carbocación isomérico intermediario.
- (b) Muestre el mecanismo de cada paso en la ruta biosintética, utilizando flechas curvas para indicar el flujo electrónico.
- 6.48 Pronostique el (los) producto(s) de cada una de las siguientes reacciones biológicas interpretando el flujo de electrones indicado por las flechas curvas:



- 6.49** En principio, la reacción del 2-metilpropeno con HBr podría llevar a una mezcla de dos bromuros de alquilo como productos de adición. Nómbralos y dibuje sus estructuras.
- 6.50** Dibuje las estructuras de los dos carbocationes intermediarios que podrían formarse durante la reacción del 2-metilpropeno con HBr (problema 6.42). En el siguiente capítulo veremos que la estabilidad de los carbocationes depende del número de sustituyentes alquilo unidos al carbono cargado positivamente —cuanto más sustituyentes alquilo haya, más estable es el catión—. ¿Cuál de los dos carbocationes intermediarios que dibujó es el más estable?

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 7

**Alquenos:  
estructura y reactividad**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



La regla de Markovnikov puede modificarse para que diga que, en la adición de HX a un alqueno, se forma el carbocatión intermediario más estable. Este resultado se explica por el **postulado de Hammond**, el cual indica que el estado de transición de una etapa exergónica de una reacción se parece en forma estructural al reactivo, mientras que el estado de transición de una etapa endergónica de una reacción se parece en forma estructural al producto. Dado que la etapa de protonación de un alqueno es endergónica, la estabilidad de carbocatión más sustituido se refleja en la estabilidad del estado de transición que lleva a su formación.

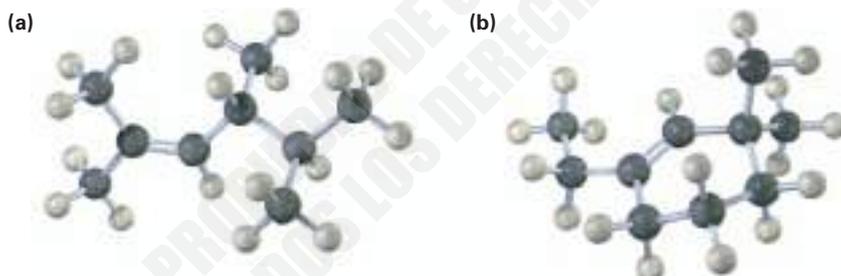
La evidencia que respalda un mecanismo de carbocatión para adiciones electrofílicas viene de la observación de que los rearrreglos estructurales suceden frecuentemente durante la reacción. Los rearrreglos ocurren por el desplazamiento de un ion hidruro,  $\text{:H}^-$  (un **desplazamiento de hidruro**), o de un anión alquilo,  $\text{:R}^-$ , de un átomo de carbono al carbono adyacente cargado positivamente. El resultado es la isomerización de un carbocatión menos estable a uno más estable.

## EJERCICIOS

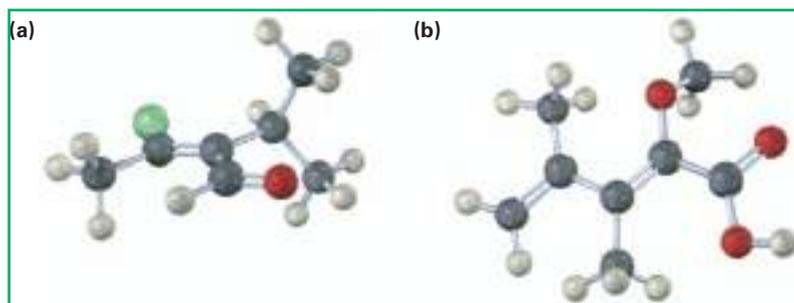
### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 7.1 al 7.21 aparecen dentro del capítulo.)

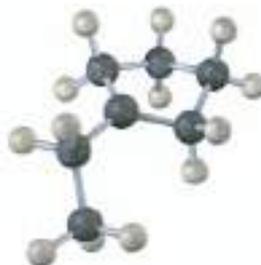
**7.22** Nombre los siguientes alquenos y convierta cada representación en una estructura de esqueleto:



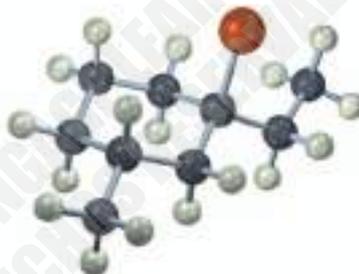
**7.23** Asigne la estereoquímica *E* o *Z* a los enlaces dobles en cada uno de los siguientes alquenos y convierta cada representación en una estructura de esqueleto (rojo = O, verde = Cl).



- 7.24 El siguiente carbocatión es un intermediario en la reacción de adición electrofílica de HCl con dos alquenos distintos. Identifique ambos y diga cuáles enlaces C–H en los carbonos adyacentes están alineados para la hiperconjugación con el orbital  $p$  vacío en el carbono cargado positivamente.

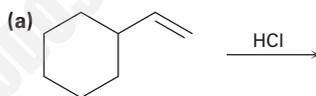


- 7.25 El siguiente bromuro de alquilo puede hacerse por la adición de HBr a tres diferentes alquenos. Muestre sus estructuras.

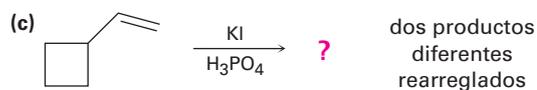
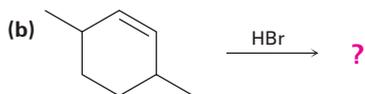
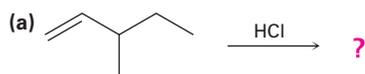


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

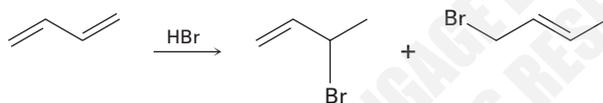
- 7.26 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones electrofílicas.



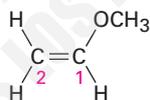
7.27 Cada reacción de adición electrofílica involucra el reacomodo de un carbocatión. Prediga el producto y dibuje el mecanismo completo mediante flechas.



7.28 Cuando el 1,3-butadieno reacciona con una molécula de HBr se originan dos productos aislados. Proponga un mecanismo para explicar este fenómeno.

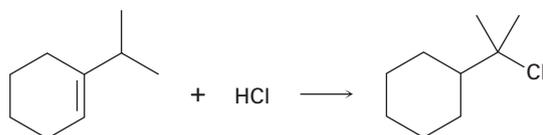


7.29 Cuando el metil vinil éter reacciona con un ácido fuerte los protones se añaden exclusivamente al C2 en lugar del C1 o al átomo de oxígeno. Dibuje las tres formas protonadas del metil vinil éter y explique esta observación.

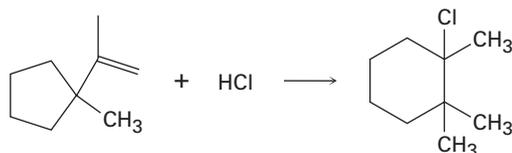


metil vinil éter

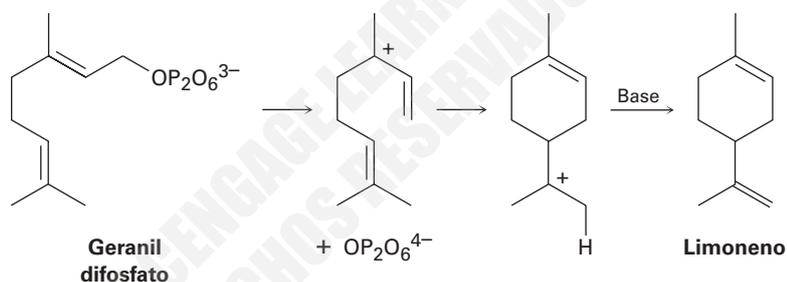
7.30 La adición de HCl al 1-isopropilciclohexeno produce un producto rearrreglado; proponga un mecanismo, muestre las estructuras de los intermediarios y utilice flechas curvas para indicar el flujo de electrones en cada etapa.



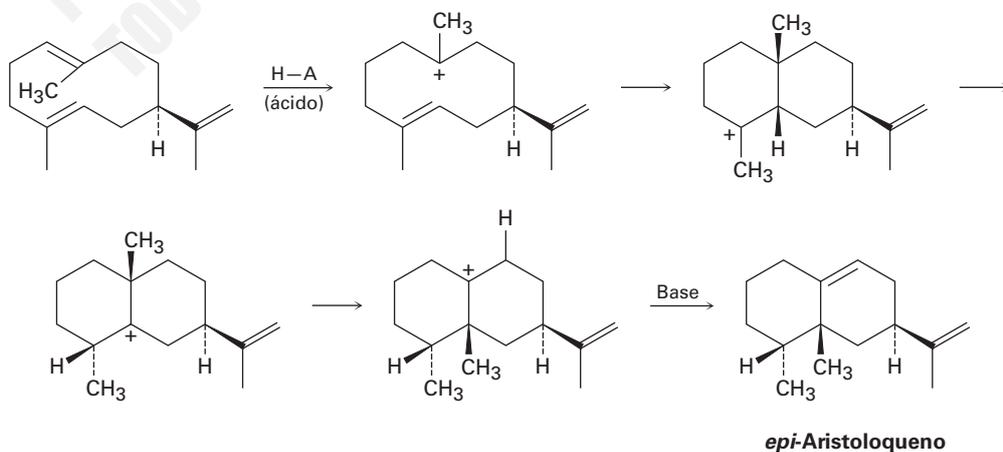
- 7.31 La adición de HCl al 1-isopropenil-1-metilciclopentano produce 1-cloro-1,2,2-trimetilciclohexano; proponga un mecanismo, muestre las estructuras de los intermediarios y utilice flechas curvas para indicar el flujo de electrones en cada etapa.



- 7.32 El limoneno, un hidrocarburo aromático que se encuentra en limones y naranjas, es biosintetizado a partir del geranil difosfato por la siguiente vía. Añada flechas curvas para mostrar el mecanismo de cada etapa. ¿Cuál etapa involucra una adición electrofílica de un alqueno? (El ion  $\text{OP}_2\text{O}_6^{4-}$  es el ion difosfato, y “Base” es una base no especificada en la enzima que cataliza la reacción.)



- 7.33 El *epi*-Aristolobuqueno, un hidrocarburo que se encuentra en la pimienta y en el tabaco, es biosintetizado por la siguiente vía. Añada flechas curvas para mostrar el mecanismo en cada etapa. ¿Cuáles etapas involucran adición(es) electrofílica(s) y cuáles involucran rearrreglo(s) de carbocatión(es)? (La abreviatura H-A representa un ácido sin especificar, y “Base” es una base sin especificar en la enzima.)



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Cálculo del grado de insaturación

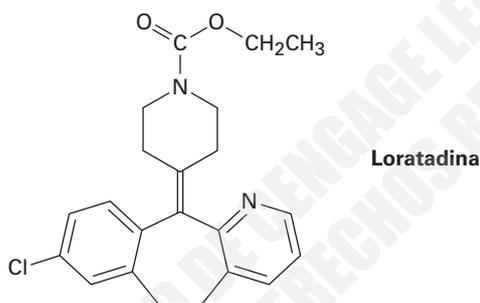
7.34 Calcule el grado de insaturación en las siguientes fórmulas y dibuje cinco estructuras posibles para cada una:

- (a)  $C_{10}H_{16}$     (b)  $C_8H_8O$     (c)  $C_7H_{10}Cl_2$   
 (d)  $C_{10}H_{16}O_2$     (e)  $C_5H_9NO_2$     (f)  $C_8H_{10}ClNO$

7.35 ¿Cuántos hidrógenos tiene cada uno de los siguientes compuestos?

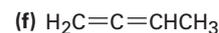
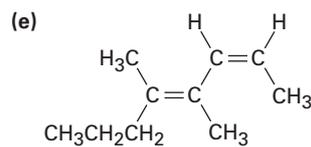
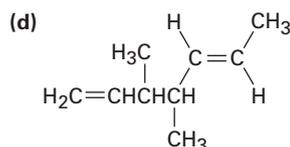
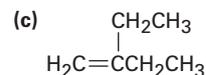
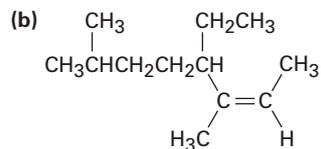
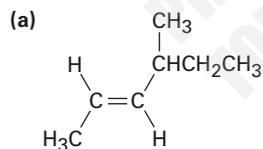
- (a)  $C_8H_7O_2$ , tiene dos anillos y un doble enlace  
 (b)  $C_7H_7N$ , tiene dos enlaces dobles  
 (c)  $C_9H_7NO$ , tiene un anillo y tres enlaces dobles

7.36 La Loratadina, comercializada como un medicamento antialérgico bajo el nombre de Clarityne, tiene cuatro anillos, ocho enlaces dobles y la fórmula  $C_{22}H_{27}ClN_2O_2$ . ¿Cuántos hidrógenos tiene la loratadina? (Calcule su respuesta; no cuente los hidrógenos en la estructura.)



### Nomenclatura de alquenos

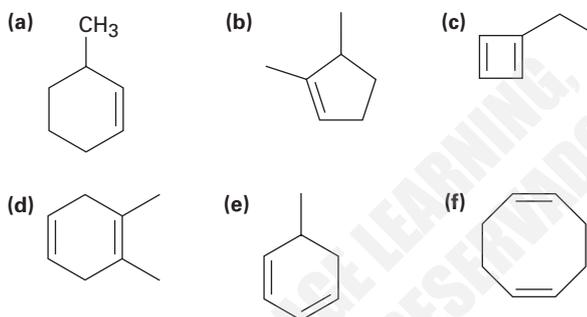
7.37 Nombre los siguientes alquenos:



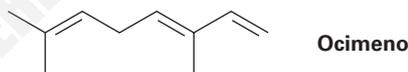
7.38 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres sistemáticos:

- (a) (4*E*)-2,4-dimetil-1,4-hexadieno  
 (b) *cis*-3,3 -dimetil-4-propil-1,5-octadieno  
 (c) 4-metil-1,2-pentadieno  
 (d) (3*E*,5*Z*)-2,6-dimetil-1,3,5,7-octatetraeno  
 (e) 3-butil-2-hepteno  
 (f) *trans*-2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno

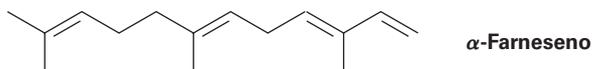
7.39 Nombre los siguientes cicloalquenos:



7.40 El Ocimeno es un trieno que se encuentra en los aceites esenciales de varias plantas, ¿cuál es su nombre IUPAC, incluyendo la estereoquímica?



7.41 El  $\alpha$ -Farneseno es un constituyente de la cera natural que se encuentra en las manzanas, ¿cuál es su nombre IUPAC, incluyendo la estereoquímica?



7.42 El Menteno, un hidrocarburo que se encuentra en las plantas de menta, tiene el nombre sistemático 1-isopropil-4-metilciclohexeno. Dibuje su estructura.

7.43 Dibuje y nombre los seis isómeros del alqueno,  $C_5H_{10}$ , incluyendo los isómeros *E,Z*.

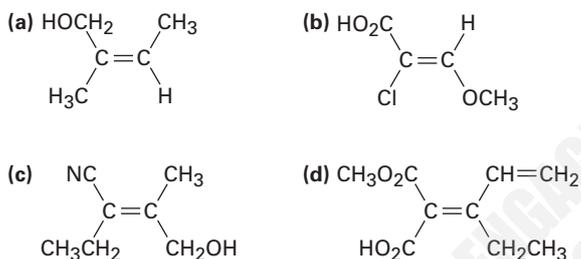
7.44 Dibuje y nombre los 17 isómeros del alqueno,  $C_6H_{12}$ , incluyendo los isómeros *E,Z*.

**Isómeros de alquenos y su estabilidad**

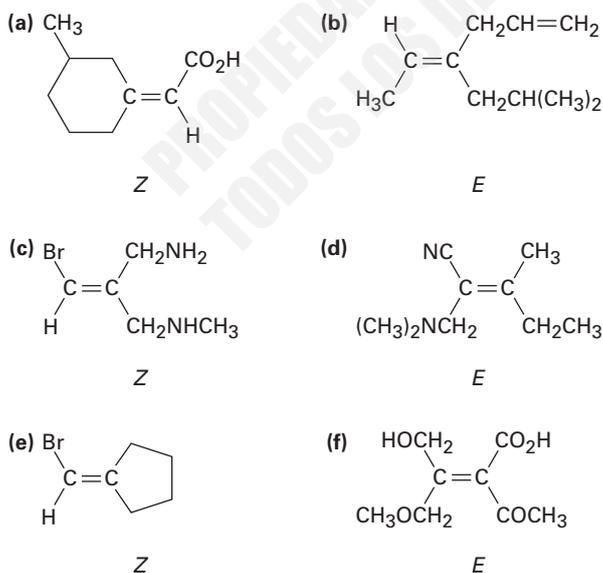
**7.45** Clasifique los siguientes conjuntos de sustituyentes en orden de prioridad de acuerdo con las reglas de secuencia Cahn-Ingold-Prelog:

- (a)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{I}$   
 (b)  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$   
 (c)  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$   
 (d)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$   
 (e)  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{Br}$   
 (f)  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$

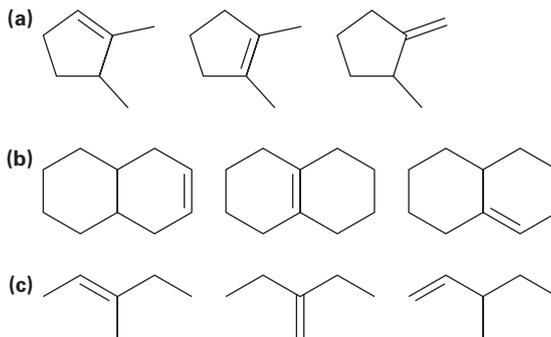
**7.46** Asigne configuración *E* o *Z* a cada uno de los siguientes compuestos:



**7.47** ¿Cuáles de las siguientes designaciones *E*, *Z* son correctas y cuáles son incorrectas?



7.48 Clasifique los siguientes enlaces dobles en términos de menor a mayor estabilidad.



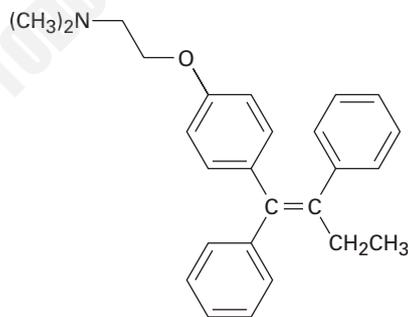
7.49 El *trans*-2-Buteno es más estable que el *cis*-2-buteno por sólo 4 kJ/mol, pero el *trans*-2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno es más estable que su isómero *cis* por 39 kJ/mol. Explique.

7.50 El Ciclododeceno puede existir en las formas *cis* y *trans*, pero el ciclohexeno no puede. Explique. (Es útil hacer modelos moleculares.)

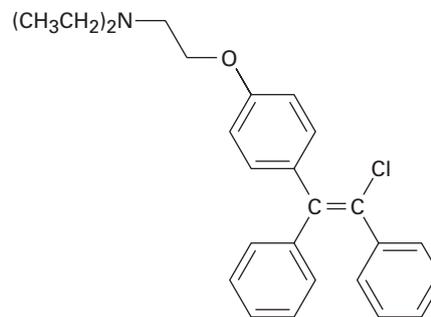
7.51 Por lo general, un alqueno *trans* es *más* estable que su isómero *cis*; sin embargo, el *trans*-cicloocteno es menos estable que el *cis*-cicloocteno por 38.5 kJ/mol. Explique. (Es útil hacer modelos moleculares.)

7.52 El *trans*-Cicloocteno es menos estable que el *cis*-cicloocteno por 38.5 kJ/mol, pero el *trans*-ciclononeno es menos estable que el *cis*-ciclononeno por sólo 12.2 kJ/mol. Explique. (Es útil hacer modelos moleculares.)

7.53 El Tamoxifeno, un fármaco utilizado en el tratamiento del cáncer de mama, y el clomifeno, un medicamento que se usa como tratamiento de fertilidad, tienen estructuras similares pero muy diferentes efectos. Asigne configuración *E* o *Z* a los enlaces dobles en ambos compuestos.



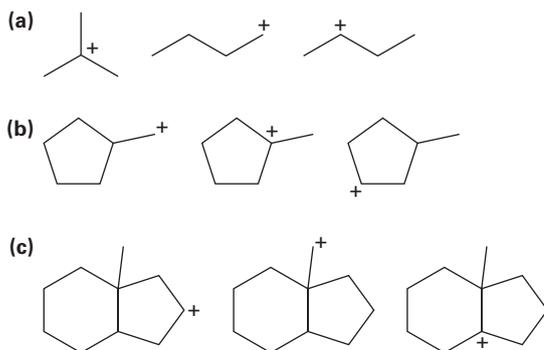
Tamoxifeno  
(anticancerígeno)



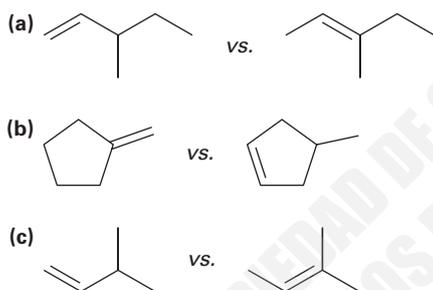
Clomifeno  
(tratamiento de fertilidad)

### Carbocationes y Reacciones de Adición Electrofílica

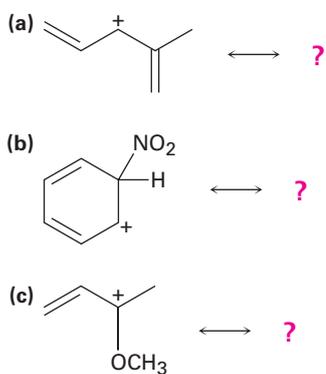
7.54 Clasifique los siguientes carbocationes en términos de menor a mayor estabilidad.



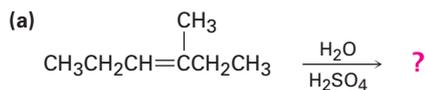
7.55 Utilice el postulado de Hammond para determinar qué alqueno de cada par podría formar un carbocatión con mayor velocidad en una reacción de adición electrofílica.



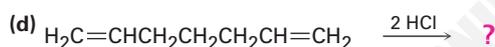
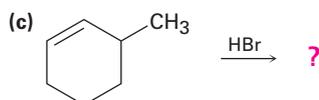
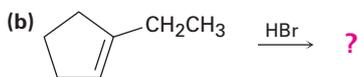
7.56 Los carbocationes pueden estabilizarse por resonancia. Dibuje todas las formas resonantes que estabilizarían cada carbocatión.



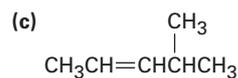
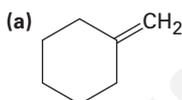
7.57 Prediga el producto mayoritario en cada una de las siguientes reacciones:



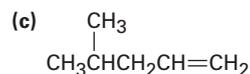
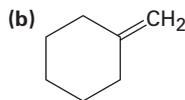
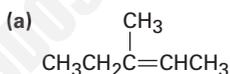
(Ocurre adición de  $\text{H}_2\text{O}$ )



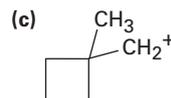
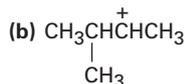
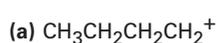
7.58 Pronostique el producto mayoritario a partir de la adición de HBr a cada uno de los siguientes alquenos:



7.59 Los alquenos se pueden convertir en alcoholes por la adición de agua catalizada por un ácido. Suponiendo que la regla de Markovnikov es válida, pronostique el alcohol mayoritario producido a partir de cada uno de los siguientes alquenos.

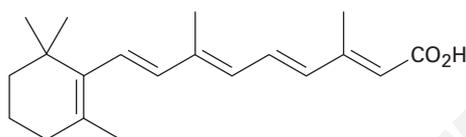


7.60 Cada uno de los siguientes carbocationes puede rearrregarse en un ion más estable. Proponga estructuras para los productos rearrreglados más probables.



### Problemas generales

- 7.61** El Aleno (1,2-propadieno),  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , tiene dos enlaces dobles adyacentes. ¿Qué tipo de hibridación debe tener el carbono central? Esquematice los orbitales  $\pi$  de enlace en el aleno. ¿Qué forma predice para el aleno?
- 7.62** El calor de hidrogenación para el aleno (problema 7.50) para producir propano es de  $-295 \text{ kJ/mol}$  y el calor de hidrogenación para un alqueno monosustituido típico como el propeno es de  $-126 \text{ kJ/mol}$ . ¿Es el aleno más estable o menos estable de lo que podría esperar para un dieno? Explique.
- 7.63** El retín A, o ácido retinoico es un medicamento comúnmente usado para reducir las arrugas y tratar el acné grave. ¿Cuántos isómeros diferentes derivados de las isomerizaciones de doble enlace son posibles?



Retín A (ácido retinoico)

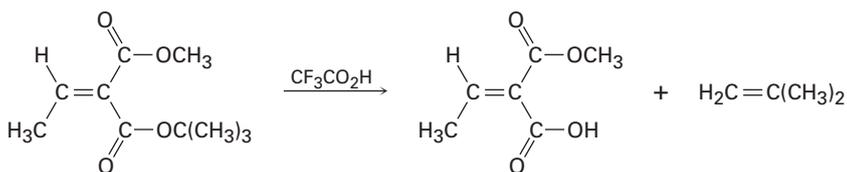
- 7.64** El Fucoserrateno y el ectocarpeno son feromonas sexuales producidas por el alga marina marrón. ¿Cuáles son sus nombres sistemáticos? (El ectocarpeno es un poco difícil; haga su mejor conjetura).



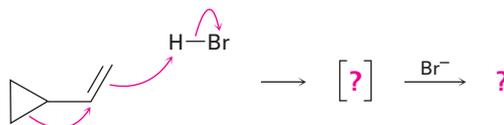
Fucoserrateno

Ectocarpeno

- 7.65** Los ésteres *ter*-butílicos  $[\text{RCO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  son convertidos en ácidos carboxílicos ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) al reaccionar con ácido trifluoroacético, una reacción utilizada en la síntesis de proteínas (**sección 26.7**). Asigne designación *E,Z* a los enlaces dobles del reactivo y del producto en el siguiente esquema y explique por qué hay un cambio aparente de la estereoquímica del doble enlace:

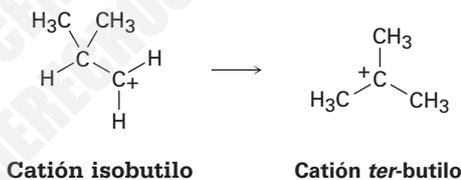


- 7.66** El vinilciclopropano reacciona con HBr para producir un bromuro de alquilo rearrreglado. Siga el flujo de electrones representado por las flechas curvas, muestre la estructura del carbocatión intermediario en corchetes y muestre la estructura del producto final.



Vinilciclopropano

- 7.67** Calcule el grado de insaturación en cada una de las siguientes fórmulas:
- (a) Colesterol,  $C_{27}H_{46}O$                       (b) DDT,  $C_{14}H_9Cl_5$   
 (c) Prostaglandina  $E_1$ ,  $C_{20}H_{34}O_5$       (d) Cafeína,  $C_8H_{10}N_4O_2$   
 (e) Cortisona,  $C_{21}H_{28}O_5$                       (f) Atropina,  $C_{17}H_{23}NO_3$
- 7.68** El catión isobutilo se rearrregla espontáneamente en el catión *ter*-butilo por un desplazamiento de hidruro. ¿Es exergónico o endergónico el rearrreglo? Dibuje cómo se vería el estado de transición que piense podría tener el desplazamiento de hidruro de acuerdo con el postulado de Hammond.

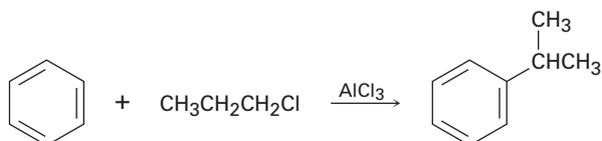


Cati3n isobutilo

Cati3n *ter*-butilo

- 7.69** Dibuje un diagrama de energa para la adici3n de HBr al 1-penteno; trace una curva en su diagrama mostrando la formaci3n de 1-bromopentano y en el mismo diagrama dibuje otra curva para mostrar la formaci3n del 2-bromopentano que se produce. Etiquete las posiciones de todos los reactivos, intermediarios y productos. ¿Cu3l curva tiene el carbocat3n intermediario con mayor energa? ¿Cu3l curva tiene el primer estado de transici3n con mayor energa?
- 7.70** Haga esquemas de las estructuras de los estados de transici3n involucrados en la reacci3n de HBr con 1-penteno (problema 7.69). Diga si cada estructura se parece al reactivo o al producto

- 7.71 Los compuestos aromáticos como el benceno reaccionan con cloruros de alquilo en presencia del catalizador  $\text{AlCl}_3$  para producir alquilbencenos. La reacción tiene lugar a través de un carbocatión intermediario, formado por la reacción del cloruro de alquilo con el ( $\text{R-Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{R}^+ + \text{AlCl}_4^-$ ). ¿Cómo puede explicar la observación de que la reacción de benceno con 1-cloropropano produce isopropilbenceno como producto mayoritario?



- 7.72 La reacción de 2,3-dimetil-1-buteno con  $\text{HBr}$  conduce a un bromuro de alquilo,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ . Al tratar este bromuro de alquilo con  $\text{KOH}$  en metanol, ocurre la eliminación del  $\text{HBr}$  y se forma un hidrocarburo que es isomérico con el alqueno inicial. ¿Cuál es la estructura de este hidrocarburo y cómo piensa que se forma a partir del bromuro de alquilo?

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
 TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 8

**Alquenos:  
reacciones y síntesis**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

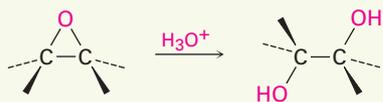
CORNELL UNIVERSITY



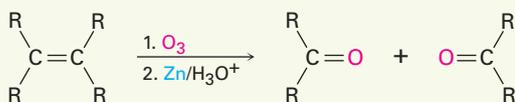
Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



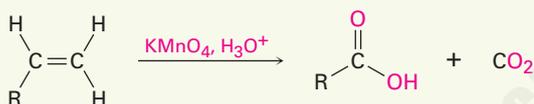
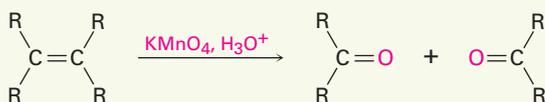
2. Hidroxilación por hidrólisis de epóxido catalizada por ácido (sección 8.7)  
Ocurre estereoquímica anti.



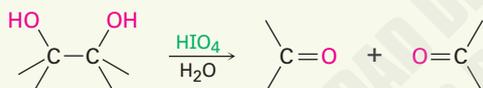
3. Rompimiento oxidativo de alquenos (sección 8.8)  
(a) Reacción con ozono seguida de zinc en ácido acético



- (b) Reacción con  $\text{KMnO}_4$  en disolución ácida



4. Rompimiento de 1,2-dioles (sección 8.8)



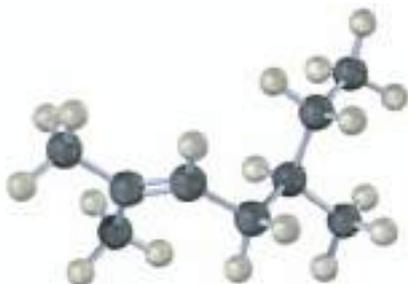
## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

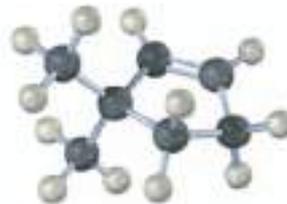
(Los problemas 8.1 a 8.21 aparecen dentro del capítulo.)

- 8.22 Nombre los siguientes alquenos y prediga el producto de sus reacciones con (1) ácido *meta*-cloroperoxibenzoico, (2)  $\text{KMnO}_4$  en disolución ácida y (3)  $\text{O}_3$ , seguidas por Zn en ácido acético:

(a)



(b)



- 8.23 Dibuje las estructuras de los alquenos que producirían por hidratación los siguientes alcoholes (rojo = O). Diga en cada caso si utilizaría hidrobromación-oxidación u oximercuración-demercuración.

(a)



(b)



- 8.24 El siguiente alqueno experimenta hidrobromación-oxidación para producir un solo producto en lugar de una mezcla. Explique el resultado y dibuje el producto mostrando su estereoquímica.

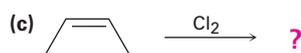
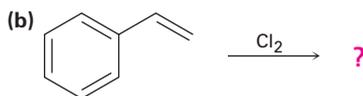


- 8.25 ¿A partir de cuál alqueno se preparó el siguiente 1,2-diol y qué método se utilizó,  $\text{OsO}_4$  o hidrólisis de epóxido?

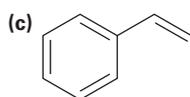
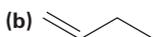
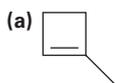


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

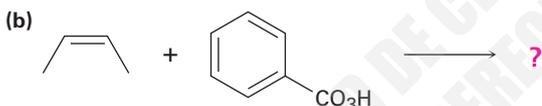
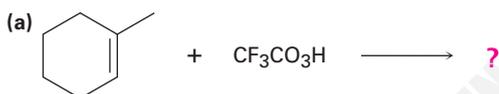
- 8.26 Realice una predicción para las siguientes reacciones, recuerde demostrar el mecanismo completo y la estereoquímica apropiada:



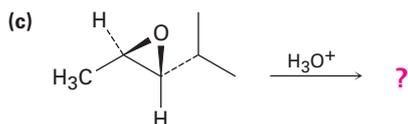
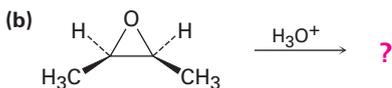
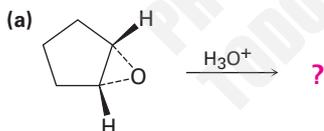
- 8.27 Haga una predicción de los productos de las reacciones en el Problema 8-26 pensando que cada una fuera llevada a cabo en DMSO con agua. Muestre el mecanismo completo incluyendo la regioquímica y estereoquímica apropiada.
- 8.28 Dibuje las estructuras de los organoboros formados cuando el borano reacciona con cada uno de los siguientes alquenos, incluya la regioquímica y estereoquímica apropiada para cada reacción. Asimismo, proponga un mecanismo para cada una.



- 8.29 El *m*-CPBA no es el único peroxiacido capaz de formar epóxidos. Para cada una de las siguientes reacciones realice la predicción de los productos y demuestre los mecanismos.

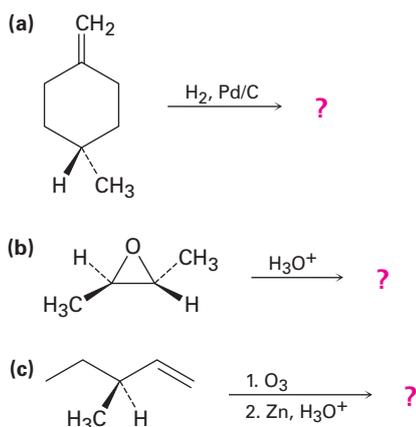


- 8.30 Provea los mecanismos y productos del epóxido catalizado por ácido de las siguientes reacciones. Incluya la estereoquímica apropiada.



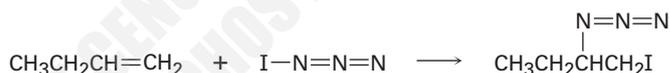
- 8.31 Proponga los mecanismos utilizando flechas curvas para demostrar cómo es que el ozono ( $O_3$ ) reacciona con un doble enlace carbono-carbono, para formar molozónido, el primer intermediario en la ozonólisis.

8.32 ¿Cuál de las siguientes reacciones resultaría en una mezcla de productos que podría rotar el plano de la luz polarizada?



8.33 La reacción del 2-metilpropeno con  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalizador produce el éter metil ter-butílico,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ , a través de un mecanismo análogo al de la hidratación de alquenos catalizada por ácidos. Escriba el mecanismo utilizando flechas curvas para cada etapa.

8.34 La azida de yodo,  $\text{IN}_3$ , se añade a los alquenos a través de un mecanismo electrofílico similar al del bromo. Si se utiliza un alqueno monosustituido como el 1-buteno, sólo resulta un producto:

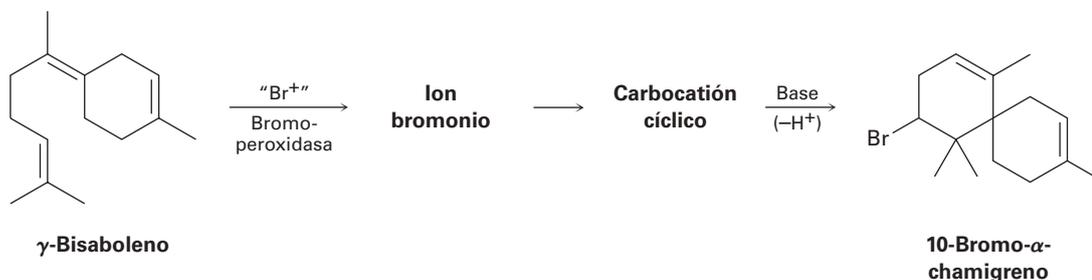


(a) Añada pares de electrones no enlazados a la estructura del  $\text{IN}_3$  mostrada y dibuje una segunda forma de resonancia para la molécula.

(b) Calcule las cargas formales para los átomos en ambas estructuras de resonancia que dibujó para el  $\text{IN}_3$  en el inciso (a).

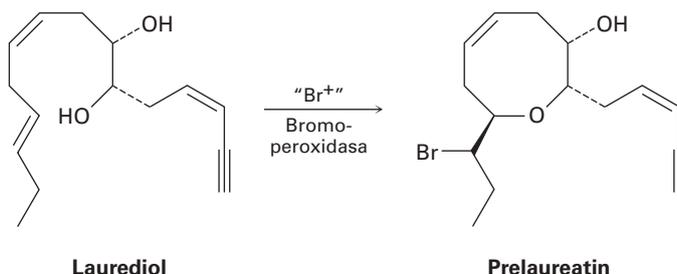
(c) A la luz del resultado observado cuando se añade el  $\text{IN}_3$  al 1-buteno, ¿cuál es la polaridad del enlace  $\text{I}-\text{N}_3$ ? Proponga un mecanismo para la reacción utilizando flechas curvas para mostrar el flujo de electrones en cada etapa.

8.35 El 10-bromo- $\alpha$ -chamigreno, un compuesto aislado a partir de un alga marina, se piensa que se biosintetiza a partir del  $\gamma$ -bisaboleno a través de la siguiente ruta:

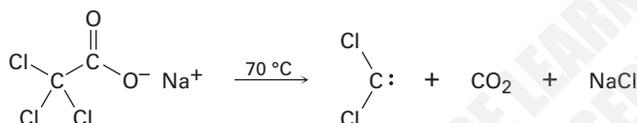


Dibuje las estructuras del ión bromonio y carbocatión cíclico intermedios y proponga los mecanismos para las tres etapas.

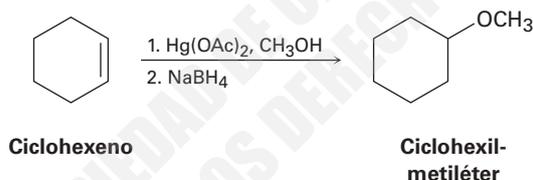
- 8.36 Aislado a partir de un alga marina, se piensa que el prelaureatin se biosintetiza a partir del laurediol a través de la siguiente ruta. Proponga un mecanismo.



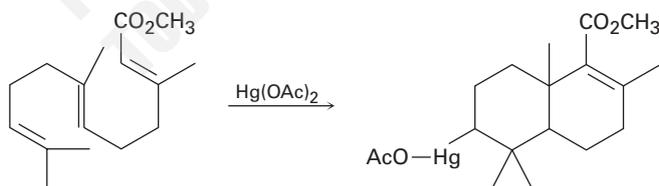
- 8.37 El diclorocarbeno puede generarse al calentar tricloroacetato de sodio. Proponga un mecanismo para la reacción y utilice flechas curvas para indicar el movimiento de los electrones en cada etapa. ¿Qué relación tiene su mecanismo con la eliminación de HCl inducida por una base a partir del cloroformo?



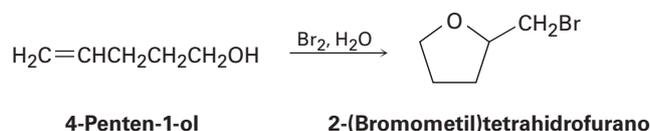
- 8.38 La reacción del ciclohexeno con acetato de mercurio(II) en  $\text{CH}_3\text{OH}$  en lugar de  $\text{H}_2\text{O}$ , seguida por el tratamiento con  $\text{NaBH}_4$ , produce ciclohexilmetiléter en lugar de ciclohexanol. Sugiera un mecanismo.



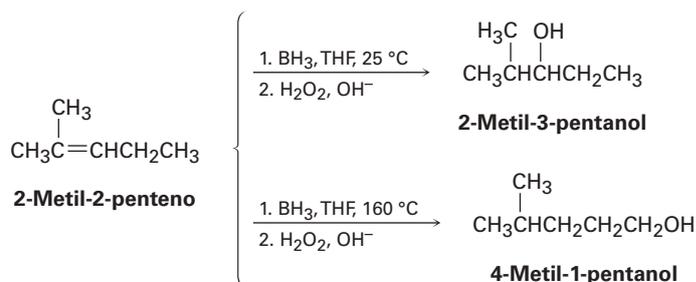
- 8.39 Utilice su conocimiento general de la química de alquenos para sugerir un mecanismo para la siguiente reacción:



- 8.40 El tratamiento de 4-penten-1-ol con  $\text{Br}_2$  acuoso produce un éter cíclico de bromo en lugar de la bromohidrina esperada. Sugiera un mecanismo utilizando flechas curvas para mostrar el movimiento de electrones.



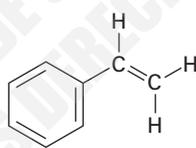
- 8.41 La hidroborcación del 2-metil-2-penteno a 25 °C seguida por la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcalino produce el 2-metil-3-pentanol, pero la hidroborcación a 160 °C seguida por la oxidación produce el 4-metil-1-pentanol. Sugiera un mecanismo.



### PROBLEMAS ADICIONALES

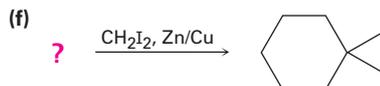
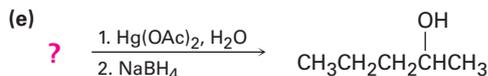
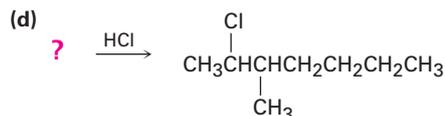
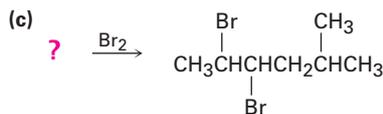
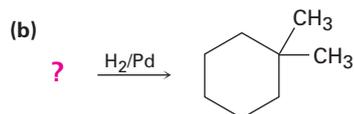
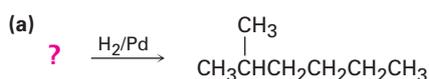
#### Reacciones de los alquenos

- 8.42 Haga una predicción de los productos de las siguientes reacciones (en todos los casos el anillo aromático es inerte) y cuando sea relevante indique la regioquímica.

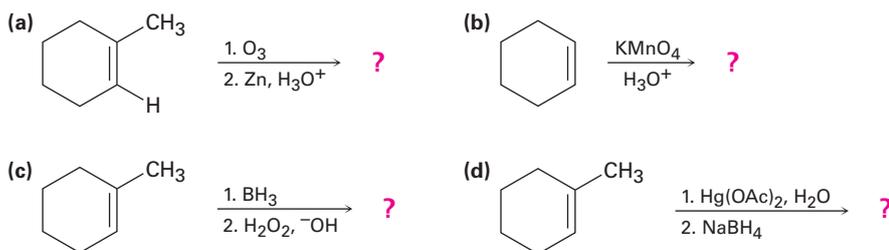


- $$\left. \begin{array}{l}
 \text{(a)} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd}} \text{?} \\
 \text{(b)} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{?} \\
 \text{(c)} \xrightarrow[\text{NMO}]{\text{OsO}_4} \text{?} \\
 \text{(d)} \xrightarrow{\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{?} \\
 \text{(e)} \xrightarrow{\text{CH}_2\text{I}_2, \text{Zn/Cu}} \text{?} \\
 \text{(f)} \xrightarrow{\text{Ácido meta-cloroperoxibenzoico}} \text{?}
 \end{array} \right\}$$

- 8.43 Sugiera estructuras para los alquenos que den los siguientes productos de la reacción; en algunos casos puede haber más de una respuesta.



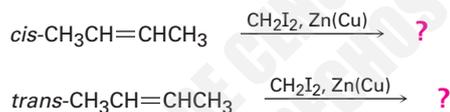
8.44 Haga una predicción de los productos de las siguientes reacciones, mostrando cuando sea apropiado la regioquímica y la estereoquímica:



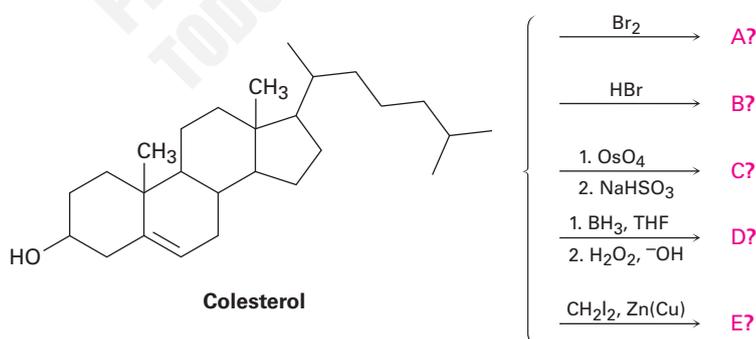
8.45 ¿Cuál reacción esperarías que sea más rápida, la adición de HBr al ciclohexeno o al 1-metilciclohexeno? Explique.

8.46 ¿Qué producto resultará de la hidrobioración-oxidación del 1-metilciclopenteno con borano deuterado,  $\text{BD}_3$ ? Muestre la estereoquímica (arreglo espacial) y la regioquímica (orientación) del producto.

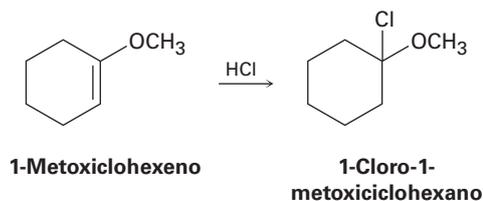
8.47 Los isómeros *cis* y *trans* del 2-buteno dan como productos distintos ciclopropanos en la reacción de Simmons-Smith. Muestre la estructura de cada uno y explique la diferencia.



8.48 Haga una predicción de los productos de las siguientes reacciones; no se preocupe acerca del tamaño de la molécula y concéntrese en los grupos funcionales

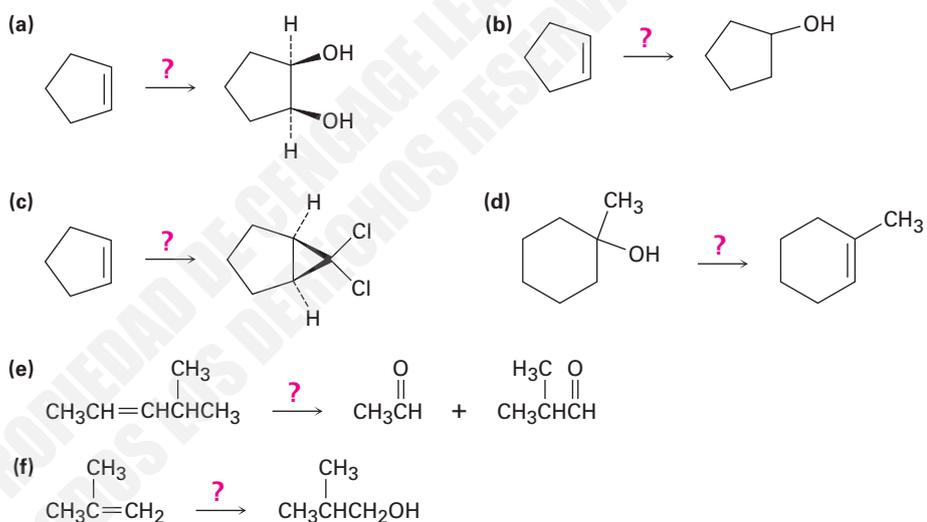


- 8.49** La adición de HCl al 1-metoxiciclohexeno produce 1-cloro-1-metoxiciclohexano como el único producto. Use estructuras de resonancia del carbocatión intermediario para explicar por qué ninguno de los otros regioisómeros se forma.

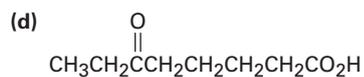
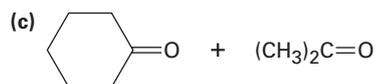
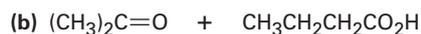
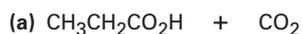


### Síntesis utilizando alquenos

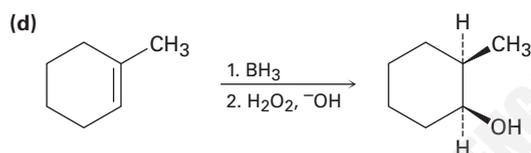
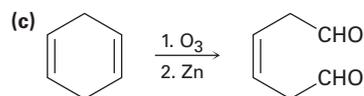
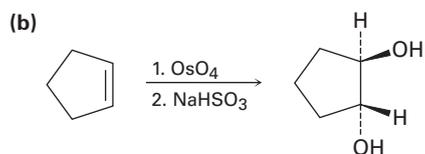
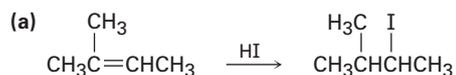
- 8.50** ¿Cómo realizaría las siguientes transformaciones? Diga qué reactivos utilizaría en cada caso.



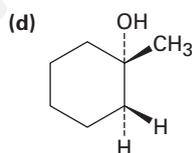
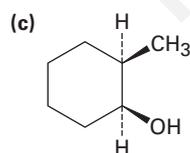
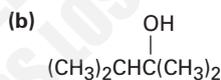
- 8.51** Dibuje la estructura de un alqueno que sólo produzca acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ , en ozonólisis seguida por el tratamiento con Zn.
- 8.52** Muestre las estructuras de los alquenos que dan los siguientes productos por el rompimiento oxidativo con  $\text{KMnO}_4$  en disolución ácida:



8.53 Al planear la síntesis de un compuesto a partir de otro, es tan importante saber qué *no* hacer como qué hacer; todas las siguientes reacciones tienen varias desventajas. Explique los problemas potenciales de cada una.

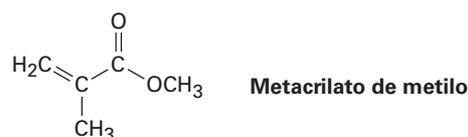


8.59 ¿Cuáles de los siguientes alcoholes *no* se pueden preparar selectivamente por hidroboración-oxidación de un alqueno? Explique.

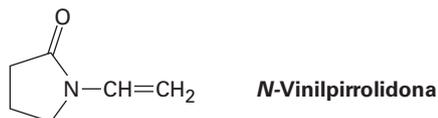


### Polímeros

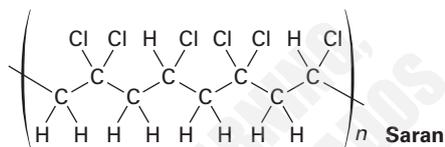
8.55 El Plexiglás, un plástico transparente utilizado para hacer varios artículos moldeados, se obtiene por la polimerización del metacrilato de metilo. Dibuje un segmento representativo del Plexiglás.



- 8-56 El poli(vinilpirrolidona), preparado a partir de *N*-vinilpirrolidona, se utiliza en cosméticos y como un sustituto sintético de la sangre. Dibuje un segmento representativo del polímero.



- 8.57 Cuando un monómero de alqueno sencillo, como el etileno, se polimeriza, el producto es un *homopolímero*. Sin embargo, si una mezcla de dos monómeros de alqueno se polimeriza, a menudo resulta un copolímero. La siguiente estructura representa un segmento de un copolímero llamado *Saran*. ¿Cuáles dos monómeros se copolimerizan para producir *Saran*?



### Problemas generales

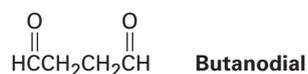
- 8.58 El compuesto **A** tiene la fórmula  $C_{10}H_{16}$ . Por hidrogenación catalítica sobre paladio, reacciona con 1 equivalente molar de  $H_2$ . El compuesto **A** también experimenta una reacción con ozono, seguida por tratamiento con zinc, para producir una dicetona simétrica, **B** ( $C_{10}H_{16}O_2$ ).
- (a) ¿Cuántos anillos tiene **A**?
- (b) ¿Qué estructuras tienen **A** y **B**?
- (c) Escriba las reacciones.
- 8.59 Un hidrocarburo desconocido **A** con la fórmula  $C_6H_{12}$  reacciona con 1 equivalente molar de  $H_2$  sobre un catalizador de paladio. El hidrocarburo **A** también reacciona con  $OsO_4$  para dar un diol **B**. Cuando se oxida con  $KMnO_4$  en disolución ácida, **A** da dos fragmentos. Un fragmento es el ácido propanoico,  $CH_3CH_2CO_2H$ , y el otro fragmento es la cetona **C**. ¿Cuáles son las estructuras de **A**, **B** y **C**? Escriba todas las reacciones y muestre su razonamiento.
- 8.60 Utilizando una reacción de rompimiento oxidativo, explique cómo distinguiría entre los dos dienos isoméricos siguientes:



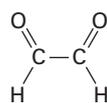
- 8.61 El compuesto **A**,  $C_{10}H_{18}O$ , experimenta una reacción con  $H_2SO_4$  diluido a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  para producir una mezcla de dos alquenos **B** y **C**,  $C_{10}H_{16}$ . El alqueno principal, **B**, sólo da ciclopentanona después de un tratamiento con ozono seguido por la reducción con zinc en ácido acético. Identifique **A**, **B** y **C** y escriba las reacciones.



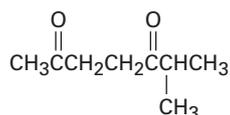
- 8.62 Dibuje la estructura de un hidrocarburo que absorbe 2 equivalentes molares de  $H_2$  por hidrogenación catalítica y que sólo da butanodial en ozonólisis.



- 8.63 La reacción de Simmons–Smith del ciclohexeno con diyodometano da un ciclopropano como único producto, pero la reacción análoga del ciclohexano con 1,1-diyodoetano da (en baja producción) una mezcla de dos metilciclopropanos isoméricos, ¿cuáles son los dos productos y cómo difieren?
- 8.64 El atrayente sexual de la mosca doméstica común es un hidrocarburo con la fórmula  $C_{23}H_{46}$ . Se obtienen dos productos por el tratamiento con  $KMnO_4$  en disolución ácida,  $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$  y  $CH_3(CH_2)_7CO_2H$ . Proponga una estructura.
- 8.65 El compuesto A tiene la fórmula  $C_8H_8$ . Reacciona rápidamente con  $KMnO_4$  para dar  $CO_2$  y un ácido carboxílico, B ( $C_7H_6O_2$ ), pero sólo reacciona con 1 equivalente molar de  $H_2$  en la hidrogenación catalítica sobre un catalizador de paladio. En la hidrogenación en condiciones que reducen anillos aromáticos, se necesitan 4 equivalentes del  $H_2$  y se produce un hidrocarburo C ( $C_8H_{16}$ ), ¿cuáles son las estructuras de A, B y C? Escriba las reacciones.
- 8.66 ¿Cómo distinguiría, utilizando pruebas químicas sencillas, los siguientes pares de compuestos? Indique cómo lo realizaría y cómo lo visualizaría.
- (a) Ciclopenteno y ciclopentano (b) 2-hexeno y benceno
- 8.67 El  $\alpha$ -terpineno,  $C_{10}H_{16}$ , es un hidrocarburo con olor agradable que se aísla del aceite de mejorana. Por hidrogenación sobre un catalizador de paladio, el  $\alpha$ -terpineno reacciona con 2 equivalentes molares de  $H_2$  para producir un hidrocarburo,  $C_{10}H_{20}$ . Por ozonólisis, seguida por reducción con zinc y ácido acético, el  $\alpha$ -terpineno forma dos productos, glioxal y 6-metil-2,5-heptanodiona.



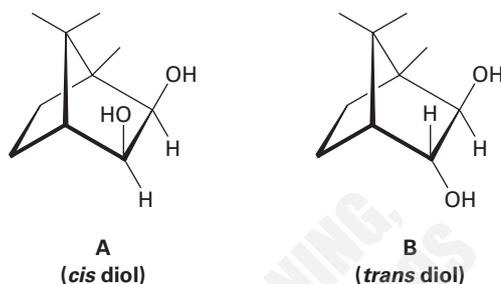
Glioxal



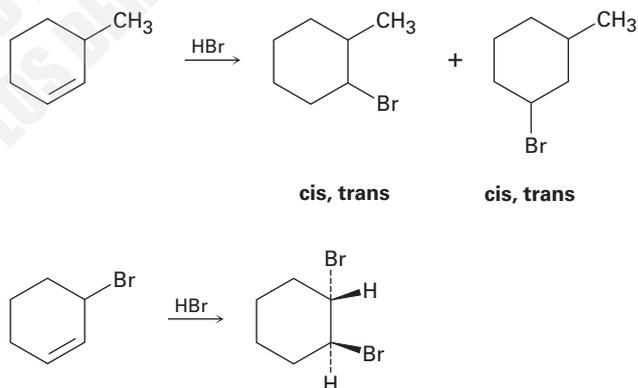
6-Metil-2,5-heptanodiona

- (a) ¿Cuántos grados de insaturación tiene el  $\alpha$ -terpineno?
- (b) ¿Cuántos enlaces dobles y cuántos anillos tiene?
- (c) Proponga una estructura para el  $\alpha$ -terpineno.

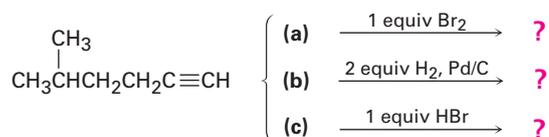
- 8.68** La evidencia de que el rompimiento de los 1,2-dioles ocurre a través de un peryodato cíclico de cinco miembros intermedio se basa en *datos cinéticos*, la medición de la velocidad de reacción. Cuando se prepararon los dioles **A** y **B** y se midieron la velocidad de sus reacciones con  $\text{HIO}_4$ , se encontró que el diol **A** se rompe aproximadamente 1 millón de veces más rápido que el diol **B**. Haga modelos moleculares de **A** y **B**, y de los peryodatos cíclicos intermedios potenciales y explique los resultados cinéticos.



- 8.69** La reacción de  $\text{HBr}$  con el 3-metilciclohexeno produce una mezcla de cuatro productos: *cis*- y *trans*-1-bromo-3-metilciclohexano más los *cis*- y *trans*-1-bromo-2-metilciclohexano. La reacción análoga de  $\text{HBr}$  con el 3-bromociclohexeno produce *trans*-1,2-dibromociclohexano como único producto. Dibuje las estructuras de los posibles intermediarios y explique por qué sólo se forma un único producto en la reacción de  $\text{HBr}$  con 3-bromociclohexeno.



- 8.70** En el siguiente capítulo veremos que los alquinos experimentan varias de las reacciones de los alquenos, ¿qué producto esperarías para cada una de las siguientes reacciones?



- 8.71 La hidroxilación del *cis*-2-buteno con  $\text{OsO}_4$  produce un producto distinto que la hidroxilación del *trans*-2-buteno. Dibuje la estructura, muestre la estereoquímica de cada producto y explique la diferencia entre ellos.
- 8.72 Se encontró que el compuesto **A**,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ , era un alcohol ópticamente activo. A pesar de su insaturación aparente, en la reducción catalítica el hidrógeno no se absorbe sobre un catalizador de paladio. En el tratamiento de **A** con ácido sulfúrico diluido, ocurrió la deshidratación y se produjo un alqueno **B** ópticamente inactivo,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ , como producto principal. El alqueno **B**, en la ozonólisis, dio dos productos, uno de los cuales fue identificado como propanal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ . El otro producto, el compuesto **C**, demostró ser una cetona,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ . ¿Cuántos grados de insaturación tiene **A**? Escriba las reacciones e identifique **A**, **B** y **C**.

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 9

**Alquinos: introducción  
a la síntesis orgánica**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## EJERCICIOS

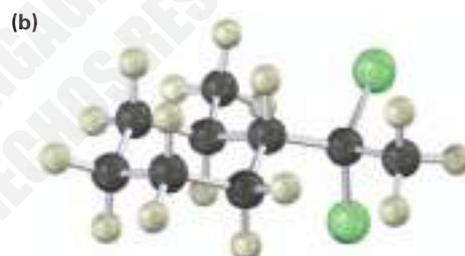
## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 9.1 a 9.13 aparecen dentro del capítulo.)

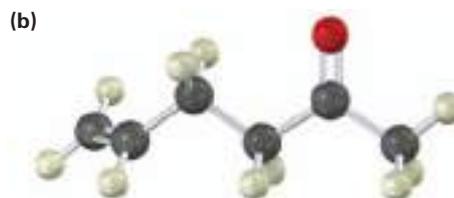
**9.14** Nombre los siguientes alquinos y prediga los productos de su reacción con (1)  $\text{H}_2$  en la presencia de un catalizador de Lindlar y (2)  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la presencia de  $\text{HgSO}_4$ :



**9.15** ¿A partir de cuál alquino puede preparar cada una de las siguientes sustancias? (Verde = Cl.)



**9.16** ¿Cómo prepararía las siguientes sustancias a partir de cualquier compuesto que tenga cuatro carbonos o menos?

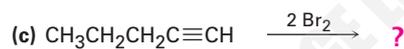
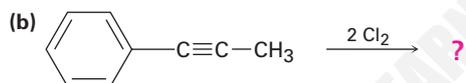
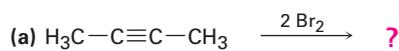


9.17 El siguiente cicloalquino es muy inestable para existir. Explique.

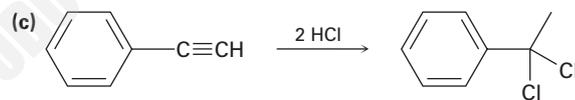
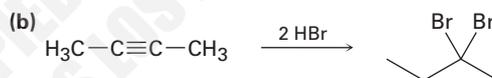


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

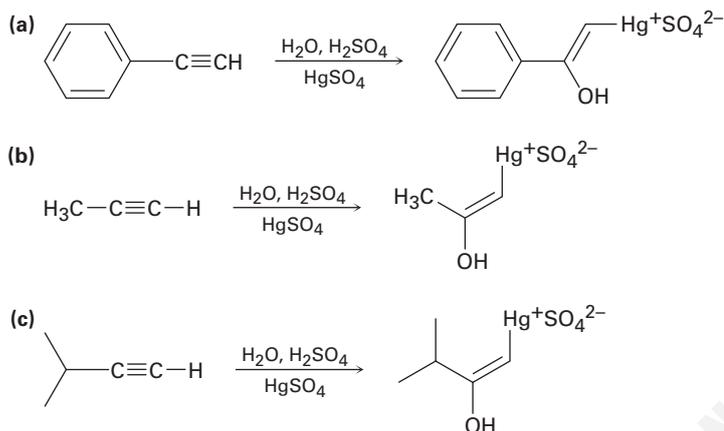
9.18 Asumiendo que los halógenos se añaden a los alquinos de la misma forma que a los alquenos, proponga un mecanismo para esta suposición, así como los productos de las siguientes reacciones.



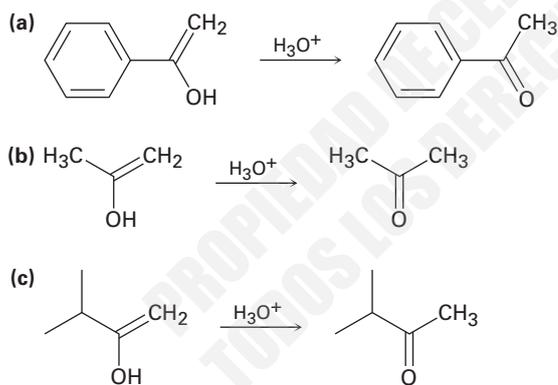
9.19 Asumiendo que ácidos fuertes se añaden a los alquinos de la misma forma que a los alquenos, proponga un mecanismo para esta suposición, así como los productos de cada una de las siguientes reacciones.



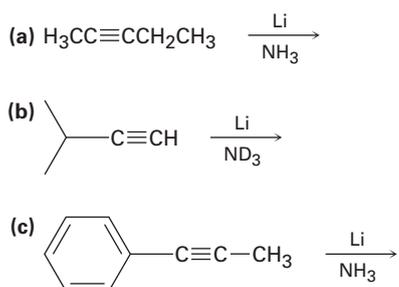
**9.20** La hidratación de los alquinos catalizada por mercurio, involucra la formación del enol organomercurial como intermediario. Dibuje los mecanismos de flujo de electrones para demostrar cómo se forma cada uno de los intermediarios.



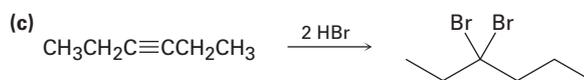
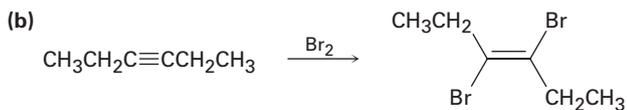
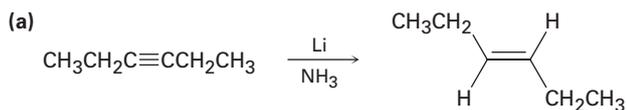
**9.21** El paso final en la hidratación de un alquino bajo condiciones ácidas es la tautomerización de un intermediario de enol para formar la cetona correspondiente. El mecanismo involucra una protonación seguida de una desprotonación. Muestre el mecanismo de cada una de las siguientes tautomerizaciones.



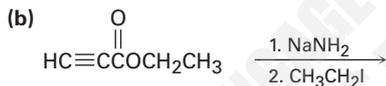
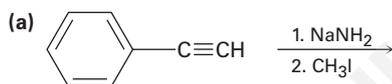
**9.22** Prediga los productos y muestre los mecanismos con el flujo de electrones indicado con flechas curvas de cada una de las siguientes reducciones de metales en disolución.



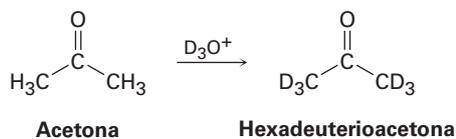
9.23 Identifique los mecanismos como *polares*, *radicales* o *ambos*, para las siguientes reacciones.



9.24 Prediga el producto y proporcione el mecanismo con el flujo de electrones para los siguientes procesos sintéticos de dos pasos.



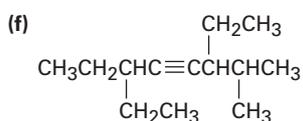
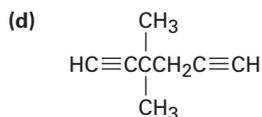
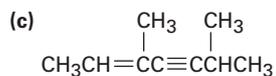
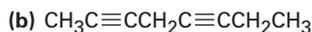
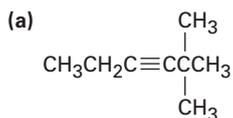
9.25 La reacción de acetona con  $\text{D}_3\text{O}^+$  produce hexadeuterioacetona. Esto es, se intercambian todos los hidrógenos en la acetona por deuterio. Revise el mecanismo de la hidratación catalizada con ion mercúrico y proponga un mecanismo para esta incorporación de deuterio.



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Nomenclatura de alquinos

9.26 Dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos:



9.27 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres:

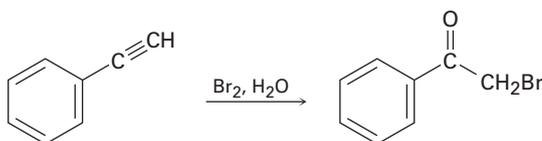
- (a) 3,3-Dimetil-4-octino
- (b) 3-Etil-5-metil-1,6,8-decatriino
- (c) 2,2,5,5-Tetrametil-3-hexino
- (d) 3,4-Dimetilciclododecino
- (e) 3,5-Heptadien-1-ino
- (f) 3-Cloro-4,4-dimetil-1-nonen-6-ino
- (g) 3-sec-Butil-1-heptino
- (h) 5-ter-Butil-2-metil-3-octino

9.28 Se han aislado los siguientes dos hidrocarburos a partir de varias plantas de la familia de los girasoles, nómbralos de acuerdo con las reglas IUPAC.

- (a)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$  (todo trans)
- (b)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$

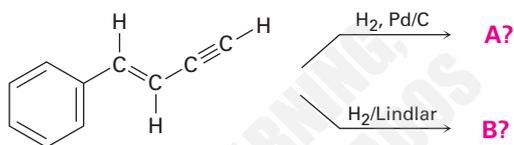
### Reacciones de los alquinos

**9.29** Los alquinos terminales reaccionan con  $\text{Br}_2$  y agua para producir bromo cetonas, por ejemplo:



Proponga un mecanismo para la reacción, ¿A cuál reacción de alquenos es análogo el proceso?

**9.30** Prediga los productos de las siguientes reacciones:



**9.31** Prediga los productos de la reacción de 1-hexino con los siguientes reactivos:

- |  |   |
|--|---|
| (a) 1 equivalente de $\text{HBr}$                                    | (b) 1 equivalente de $\text{Cl}_2$                                    |
| (c) $\text{H}_2$ , catalizador de Lindlar                            | (d) $\text{NaNH}_2$ in $\text{NH}_3$ , después $\text{CH}_3\text{Br}$ |
| (e) $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HgSO}_4$ | (f) 2 equivalentes de $\text{HCl}$                                    |

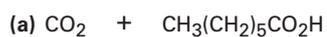
**9.32** Prediga los productos de la reacción de 5-decino con los siguientes reactivos:

- |  |  |
|--|--|
| (a) $\text{H}_2$ , catalizador de Lindlar                            | (b) $\text{Li}$ en $\text{NH}_3$   |
| (c) 1 equiv $\text{Br}_2$  | (d) $\text{BH}_3$ en THF, después $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{OH}^-$ |
| (e) $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HgSO}_4$ | (f) en exceso, catalizador $\text{H}_2$ , $\text{Pd/C}$                  |

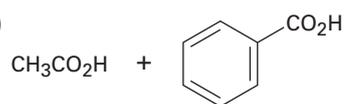
**9.33** Prediga los productos de la reacción de 2-hexino con los siguientes reactivos:

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| (a) 2 equivalentes de $\text{Br}_2$                                  | (b) 1 equivalente de $\text{HBr}$ |
| (c) $\text{HBr}$ en exceso   | (d) $\text{Li}$ en $\text{NH}_3$  |
| (e) $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HgSO}_4$ |                                   |

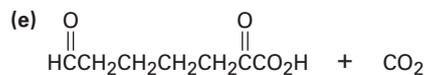
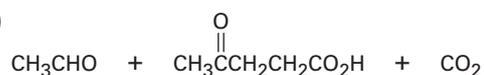
9.34 Proponga estructuras para los hidrocarburos que den los siguientes productos en la ruptura oxidativa por  $\text{KMnO}_4$  o con  $\text{O}_3$ :



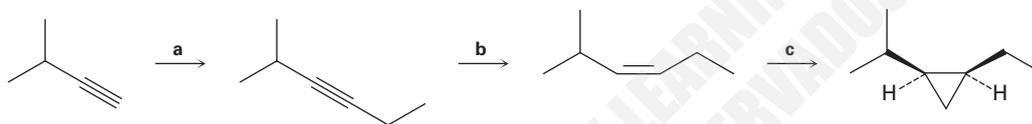
(b)



(d)

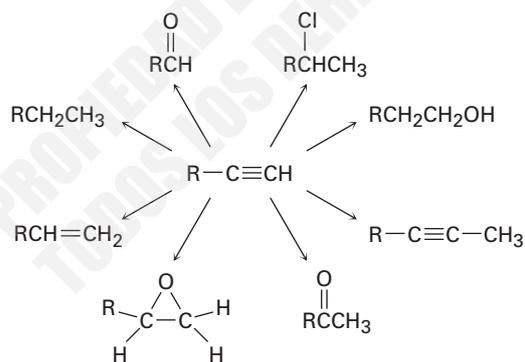


9.35 Identifique los reactivos **a-c** en el siguiente esquema:

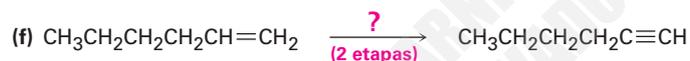
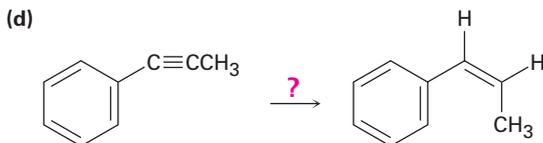
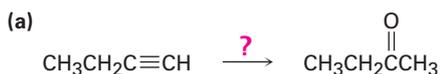


### Síntesis orgánica

9.36 ¿Cómo realizaría las siguientes conversiones? En algunos casos puede necesitarse más de una etapa.



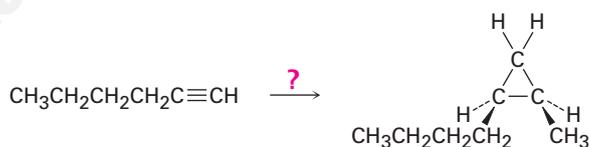
9.37 ¿Cómo realizaría las siguientes reacciones?



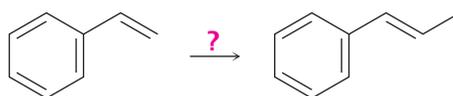
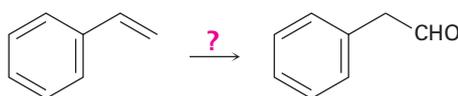
9.38 Cada una de las siguientes síntesis requiere más de una etapa. ¿Cómo las realizaría?



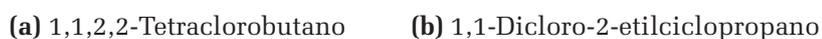
9.39 ¿Cómo realizaría la siguiente transformación? Se necesita más de una etapa.



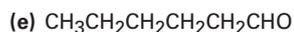
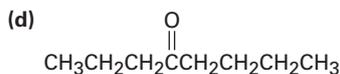
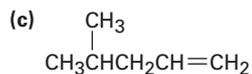
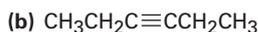
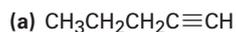
9.40 ¿Cómo realizaría las siguientes conversiones? En cada caso se necesita más de una etapa.



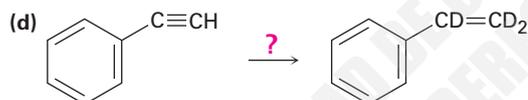
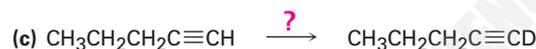
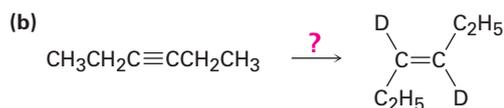
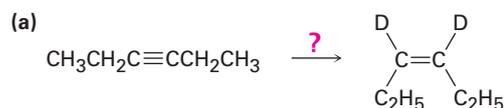
9.41 Sintetice los siguientes compuestos utilizando al 1-butino como la única fuente de carbono, junto con cualquiera de los reactivos inorgánicos que necesite. Puede necesitarse más de una etapa.



9.42 ¿Cómo sintetizaría los siguientes compuestos a partir de acetileno y cualquiera de los halogenuros de alquilo con cuatro o menos carbonos? Puede requerirse más de una etapa.

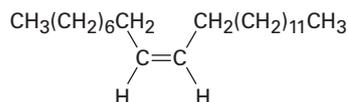


9.43 ¿Cómo realizaría las siguientes reacciones para introducir deuterio en las moléculas orgánicas?



9.44 ¿Cómo prepararía ciclodecino a partir de acetileno y cualquier halogenuro de alquilo necesario?

9.45 El atrayente sexual que emite la mosca casera común es un alqueno llamado *muscalura*. Proponga una síntesis de la muscalura empezando con acetileno y cualquiera de los halogenuros de alquilo necesarios, ¿cuál es el nombre IUPAC para la muscalura?

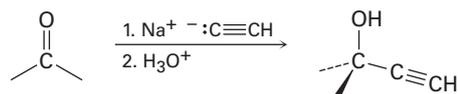
**Muscalura**

### Problemas generales

- 9.46** Un hidrocarburo de estructura desconocida tiene la fórmula  $C_8H_{10}$ . En hidrogenación catalítica sobre el catalizador de Lindlar, se absorbe 1 equivalente de  $H_2$ . En la hidrogenación sobre un catalizador de paladio, se absorben 3 equivalentes de  $H_2$ .
- ¿Cuántos grados de insaturación están presentes en el hidrocarburo desconocido?
  - ¿Cuántos enlaces triples están presentes?
  - ¿Cuántos enlaces dobles están presentes?
  - ¿Cuántos anillos están presentes?
  - Dibuje una estructura que se ajuste a la información.
- 9.47** El compuesto **A** ( $C_9H_{12}$ ) absorbió 3 equivalentes de  $H_2$  en una reducción catalítica sobre un catalizador de paladio para dar **B** ( $C_9H_{18}$ ). En ozonólisis, el compuesto **A** dio, entre otras sustancias, una cetona que fue identificada como ciclohexanona. En el tratamiento con  $NaNH_2$  en  $NH_3$ , seguida por la adición de yodometano, el compuesto **A** dio un hidrocarburo nuevo, **C** ( $C_{10}H_{14}$ ). ¿Cuáles son las estructuras de **A**, **B**, y **C**?
- 9.48** El hidrocarburo **A** tiene la fórmula  $C_{12}H_8$ , absorbe 8 equivalentes de  $H_2$  en una reducción catalítica sobre un catalizador de paladio. En ozonólisis, se forman únicamente dos productos: ácido oxálico ( $HO_2CCO_2H$ ) y ácido succínico ( $HO_2CCH_2CH_2CO_2H$ ). Escriba las reacciones y proponga una estructura para **A**.
- 9.49** Ocasionalmente, los químicos necesitan *invertir* la estereoquímica de un alqueno; esto es, convertir un alqueno cis en un alqueno trans o viceversa. No existe un método de una etapa para hacer una inversión de alqueno, pero la transformación puede realizarse combinando varias reacciones en la secuencia apropiada. ¿Cómo realizaría las siguientes reacciones?

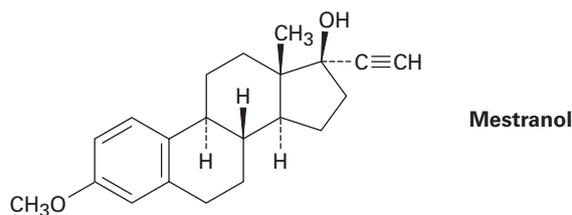


- 9.50** Los reactivos organometálicos como el acetiluro de sodio experimentan una reacción de adición con cetonas, dando alcoholes:

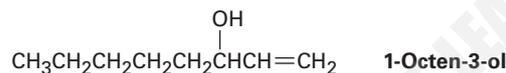


¿Cómo utilizaría esta reacción para preparar 2-metil-1,3-butadieno, la materia prima utilizada en la fabricación de caucho sintético?

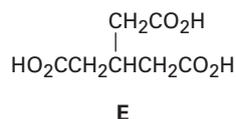
- 9.51 El agente anticonceptivo oral Mestranol se sintetiza utilizando una reacción de adición carbonílica parecida a la que se muestra en el problema 9.50. Dibuje la estructura de la cetona inicial.



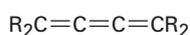
- 9.52 El 1-octen-3-ol, un potente atrayente de mosquitos utilizado en las trampas de mosquitos, se puede preparar en dos pasos a partir de hexanal,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ . El primer paso es una reacción de adición de acetiluro como la descrita en el problema 9.50. ¿Cuál es la estructura del producto a partir del primer paso y cómo puede ser convertido en 1-octen-3-ol?



- 9.53 El ácido eritrogénico,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , es un ácido graso acetilénico que se torna en un rojo intenso al exponerse a la luz. En hidrogenación catalítica sobre un catalizador de paladio, se absorben 5 equivalentes de  $\text{H}_2$  y se produce ácido esteárico,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ . La ozonólisis del ácido eritrogénico da cuatro productos: formaldehído,  $\text{CH}_2\text{O}$ ; ácido oxálico,  $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ ; ácido azelaico,  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ , y el ácido aldehídico,  $\text{OHC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ . Dibuje las dos estructuras posibles para el ácido eritrogénico y sugiera una forma para diferenciarlas realizando algunas reacciones sencillas.
- 9.54 El hidrocarburo **A** tiene la fórmula  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  y absorbe 3 equivalentes de  $\text{H}_2$  para producir **B**,  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ , cuando se hidrogena sobre un catalizador Pd/C. En el tratamiento de **A** con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso en la presencia de mercurio(II), se producen dos cetonas isoméricas, C y D. La oxidación de **A** con  $\text{KMnO}_4$  da una mezcla de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) y el ácido tricarbóxico **E**. Proponga estructuras para los compuestos **A–D** y escriba las reacciones



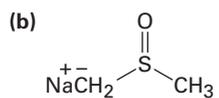
- 9.55 Un *cumuleno* es un compuesto con tres enlaces dobles adyacentes. Dibuje una representación de los orbitales de un cumuleno. ¿Qué tipo de hibridación tienen los dos átomos de carbono centrales? ¿Cuál es la relación geométrica de los sustituyentes en un extremo con los sustituyentes en otro extremo? ¿Qué tipo de isomería es posible? Haga un modelo para ayudarse a ver la respuesta



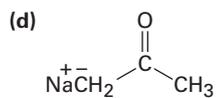
Un cumuleno

9.56 ¿Cuál de las siguientes bases podría emplearse para desprotonar el 1-butino?

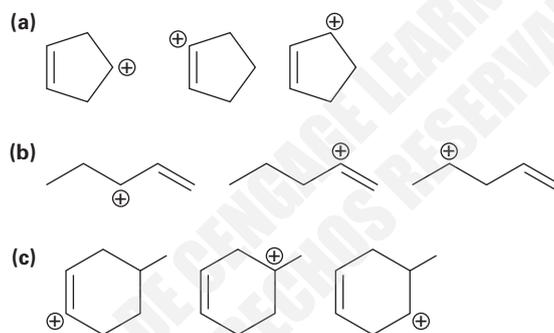
(a) KOH



(c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$



9.57 Clasifique los siguientes carbocationes en términos de menor a mayor estabilidad.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 10

## Organohalogenuros

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



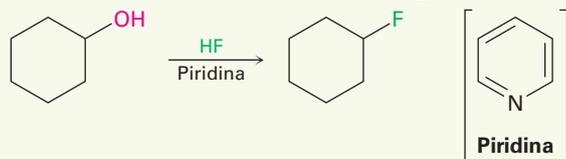
Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



(3) Reacción de alcoholes 1° y 2° con  $\text{PBr}_3$

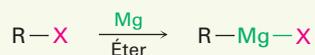


(4) Reacción de alcoholes 1° y 2° con piridina HF-piridina

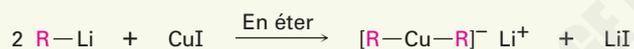
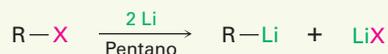


## 2. Reacciones de halogenuros de alquilo

(a) Formación de reactivos de Grignard (organomagnesio) (Sección 10.6)

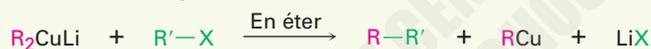


(b) Formación de reactivos de Gilman (diorganocobre) (sección 10.7)



(c) Acoplamiento organometálico (sección 10.7)

(1) Reacción diorganocobre



(2) Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada con paladio



## EJERCICIOS

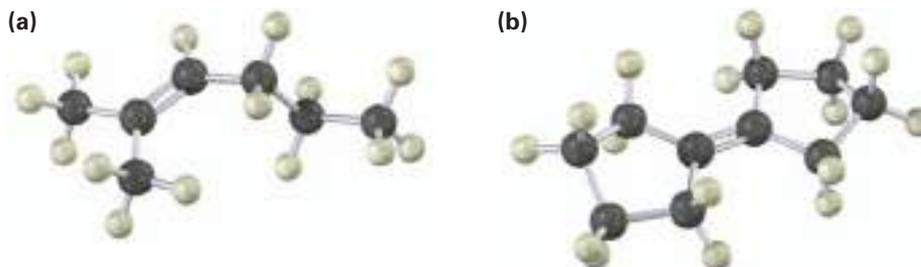
### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 10.1 a 10.13 aparecen dentro del capítulo.)

**10.14** Dé un nombre IUPAC para cada uno de los siguientes halogenuros de alquilo (verde = Cl):



10.15 Muestre el (los) producto(s) de la reacción de los siguientes alquenos con NBS:

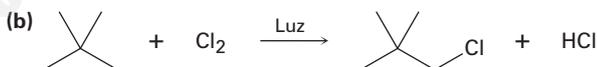
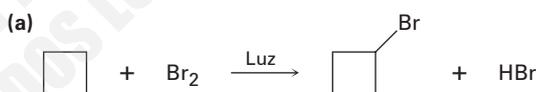


10.16 El siguiente bromuro de alquilo puede prepararse por la reacción del alcohol (*S*)-2-pentanol con  $\text{PBr}_3$ . Nombre el compuesto, asigne la estereoquímica (*R*) o (*S*) y diga si la reacción del alcohol ocurre con la retención de la misma estereoquímica o con un cambio en la estereoquímica (café rojizo = Br).

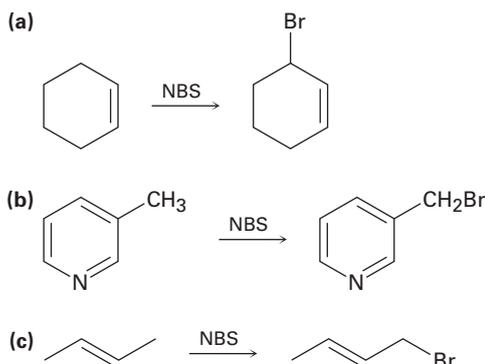


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

10.17 Dibuje el mecanismo de movimiento de electrones para cada una de las reacciones por radicales que se presentan. Identifique cada paso como *iniciación*, *propagación* y *terminación*.



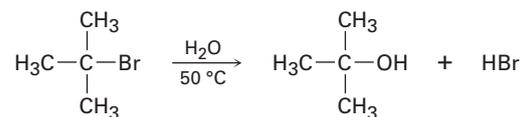
**10.18** Dibuje el mecanismo de flujo de electrones para los pasos de propagación de las siguientes reacciones de bromación alílica. Puede omitir el NBS en su mecanismo y en su lugar utilizar  $\text{Br}\cdot$  y  $\text{Br}_2$ .



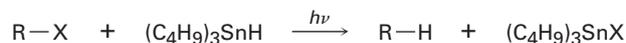
**10.19** La formación de  $\text{Br}_2$  a partir de NBS involucra, en primer lugar, la reacción del NBS con el HBr para formar un intermediario de iminol y bromo molecular. Después, el intermediario sufre un tautomerismo catalizado por ácido para formar succinamida, el producto derivado de la reacción. Proponga un mecanismo de flechas curvas para la conversión del NBS en succinamida que dé cuenta de la formación del  $\text{Br}_2$ .



**10.20** Ante el hecho de que los halogenuros de alquilo terciarios experimentan disociación espontánea para producir un carbocatión más un ion halogenuro (problema 10.45), proponga un mecanismo para la siguiente reacción:

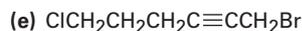
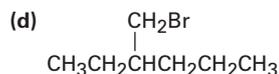
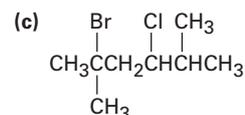
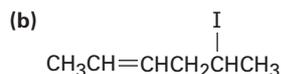
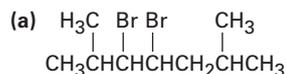


**10.21** Los halogenuros de alquilo pueden reducirse a alcanos por una reacción por radicales con hidruro de tributilestaño  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ , en presencia de luz ( $h\nu$ ). Proponga un mecanismo en cadena con radicales, por medio del cual pueda ocurrir la reacción. El paso de iniciación es la ruptura homolítica del enlace  $\text{Sn}-\text{H}$  inducida por luz para producir un radical tributilestaño.



**PROBLEMAS ADICIONALES****Nomenclatura de halogenuros de alquilo**

**10.22** Nombre los siguientes halogenuros de alquilo:



**10.23** Dibuje las estructuras correspondientes a los siguientes nombres IUPAC:

(a) 2,3-Dicloro-4-metilhexano

(b) 4-Bromo-4-etil-2-metilhexano

(c) 3-Yodo-2,2,4,4-tetrametilpentano

(d) *cis*-1-Bromo-2-etilciclopentano

**10.24** Dibuje y nombre los productos de monocloración que se podrían obtener por la cloración por radicales de los siguientes compuestos. ¿Cuáles de los productos son quirales? ¿Son algunos de los productos ópticamente activos?

(a) 2-Metilbutano

(b) Metilciclopropano

(c) 2,2-Dimetilpentano

**Síntesis de los halogenuros de alquilo**

**10.25** ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos, comenzando con ciclopenteno y cualesquiera otros reactivos necesarios?

(a) Clorociclopentano

(b) Metilciclopentano

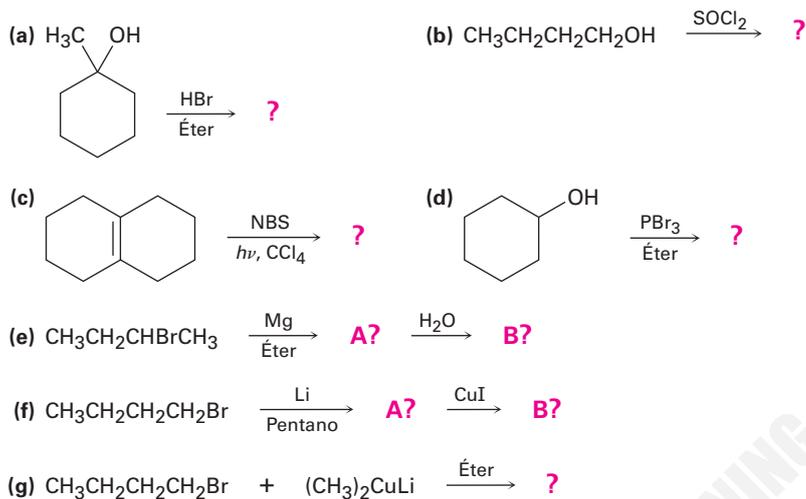
(c) 3-Bromociclopenteno

(d) Ciclopentanol

(e) Ciclopentilciclopentano

(f) 1,3-Ciclopentadieno

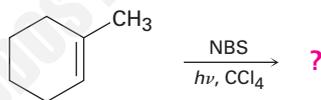
10.26 Prediga el (los) producto(s) de las siguientes reacciones:



10.27 Un químico requiere una gran cantidad de 1-bromo-2-penteno como materia prima para una síntesis y decide llevar a cabo una reacción de bromación alílica con NBS. ¿Qué es lo incorrecto en el siguiente plan de síntesis? ¿Qué productos secundarios se formarían además del producto deseado?

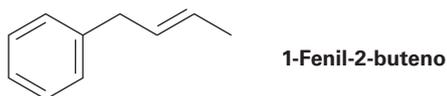


10.28 ¿Qué producto(s) esperaría de la reacción del 1-metilciclohexeno con NBS? ¿Utilizaría esta reacción como parte de una síntesis?



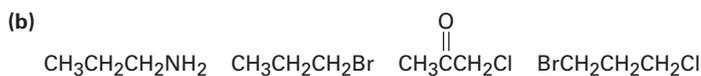
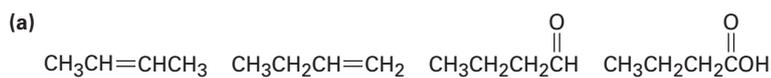
10.29 ¿Qué producto(s) esperaría de la reacción del 1,4-hexadieno con NBS? ¿Cuál es la estructura del radical intermediario más estable?

10.30 ¿Qué producto esperaría de la reacción del 1-fenil-2-buteno con NBS? Explique.

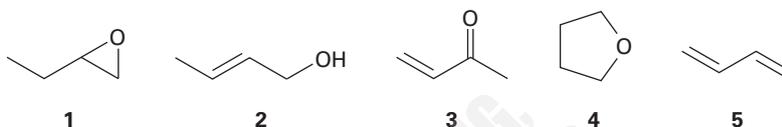


**Oxidación y Reducción**

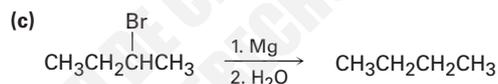
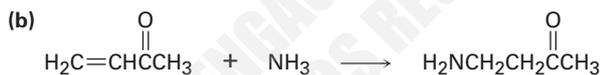
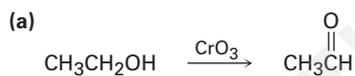
**10.31** Clasifique los compuestos en cada una de las siguientes series en orden creciente del nivel de oxidación.



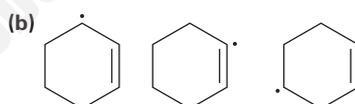
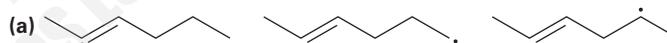
**10.32** ¿Cuáles de los siguientes compuestos tienen el mismo nivel de oxidación y cuáles tienen niveles diferentes?



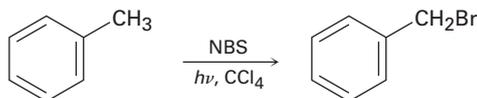
**10.33** Diga si cada una de las siguientes reacciones es una oxidación, una reducción o ninguna de ellas:

**Problemas generales**

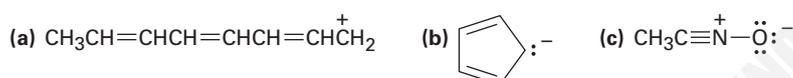
**10.34** Ordene los siguientes radicales del más estable al menos estable.



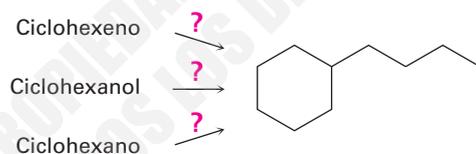
- 10.35** Los alquilbencenos como el tolueno (metilbenceno) reaccionan con NBS para dar productos en los cuales ha ocurrido la sustitución de bromo en la posición adyacente al anillo aromático (la posición *bencílica*). Explique este hecho, basándose en las energías de disociación de enlace de la tabla 6.3.



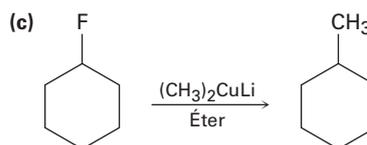
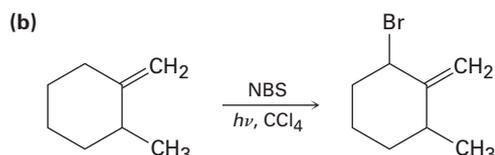
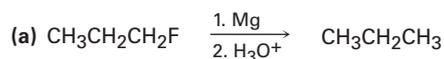
- 10.36** Dibuje estructuras resonantes para el radical bencilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>· el intermediario producido en la reacción de bromación con NBS del tolueno (problema 10.35).
- 10.37** Dibuje las estructuras resonantes para las siguientes especies:



- 10.38** El (*S*)-3-metilhexano reacciona por una bromación por radicales para producir 3-bromo-3-metilhexano ópticamente inactivo como producto principal. ¿Es quiral el producto? ¿Qué conclusiones puede deducir acerca del radical intermediario?
- 10.39** Suponga que ha realizado una reacción de cloración por radicales sobre el (*R*)-2-cloropentano y que ha aislado (en bajo rendimiento) el 2,4-dicloropentano. ¿Cuántos estereoisómeros del producto se forman y en qué relación? ¿Son algunos de los isómeros ópticamente activos? (Véase el problema 10.38.)
- 10.40** ¿Cómo llevaría a cabo las siguientes síntesis a partir de los reactivos indicados para obtener el mismo producto?



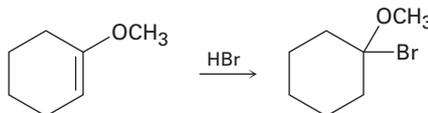
- 10.41** No es probable que ocurran como están escritas las síntesis aquí mostradas. ¿Qué es lo incorrecto en cada una?



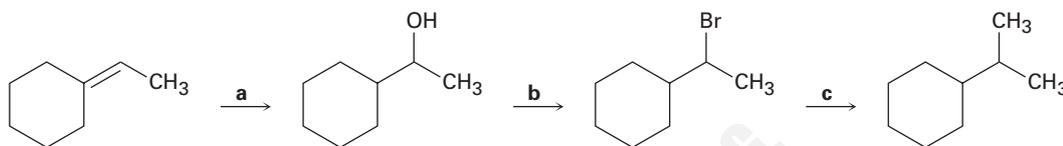
- 10.42** ¿Por qué supone que no es posible preparar un reactivo de Grignard a partir de un alcohol bromado como el 4-bromo-1-pentanol? Dé otro ejemplo de una molécula con la que no es probable preparar un reactivo de Grignard.



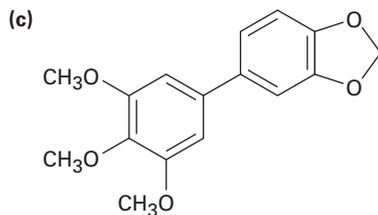
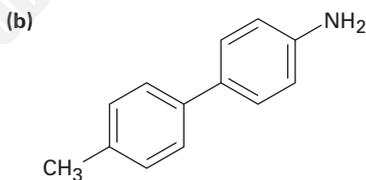
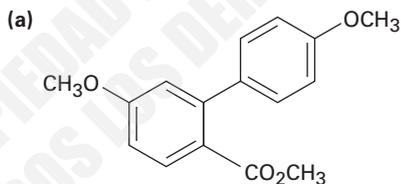
- 10.43** La adición de HBr a un doble enlace con un sustituyente éter (–OR) forma un producto regioespecífico, en el cual los átomos de –Br y –OR están unidos al mismo carbono. Dibuje los dos carbocationes intermedios posibles en esta reacción de adición electrofílica y explique utilizando la resonancia por qué se forma el producto observado.



- 10.44** Identifique los reactivos a–c en el siguiente esquema de reacciones.



- 10.45** Los halogenuros de alquilo terciarios,  $R_3CX$ , experimentan disociación espontánea para producir un carbocatión,  $R_3C^+$ , más un ion halogenuro. ¿Cuál cree que reaccione más rápido,  $(CH_3)_3CBr$  ó  $H_2C=CHC(CH_3)_2Br$ ? Justifique su respuesta.
- 10.46** Los ácidos carboxílicos ( $RCO_2H$ ;  $pK_a \approx 5$ ) son aproximadamente  $10^{11}$  veces más ácidos que los alcoholes ( $ROH$ ;  $pK_a \approx 16$ ). En otras palabras, un ion carboxilato ( $RCO_2^-$ ) es más estable que un ion alcóxido ( $RO^-$ ). Explique este hecho, utilizando la resonancia.
- 10.47** ¿Cómo se utiliza una reacción Suzuki–Miyaura de acoplamiento para preparar los siguientes compuestos biarilo? Muestre los dos precursores posibles en cada uno de los incisos.



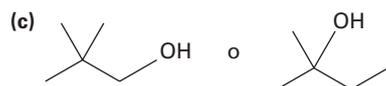
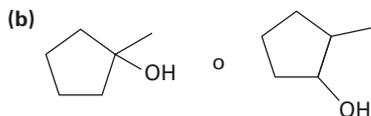
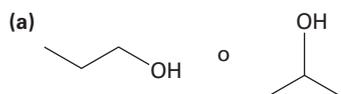
**10.48** La tasa relativa de bromación por radicales es de: 1:82:1640 para los hidrógenos 1°:2°:3° respectivamente. Dibuje todos los productos monobromados que pueda obtener de la bromación por radicales de los siguientes compuestos. Calcule el porcentaje relativo de cada uno.

(a) Metilciclobutano

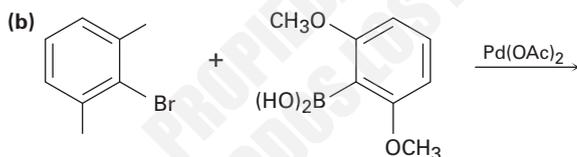
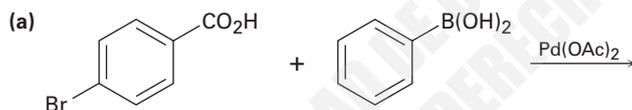
(b) 3,3-Dimetilpentano

(c) 3-Metilpentano

**10.49** Seleccione el alcohol que reaccionaría más rápido con HX para formar el halogenuro de alquilo correspondiente de cada uno de los siguientes pares.



**10.50** Prediga los productos y proporcione el ciclo catalítico completo para cada una de las siguientes reacciones de Suzuki–Miyaura.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 11

Reacciones de halogenuros  
de alquilo: sustituciones  
nucleofílicas y eliminaciones

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## EJERCICIOS

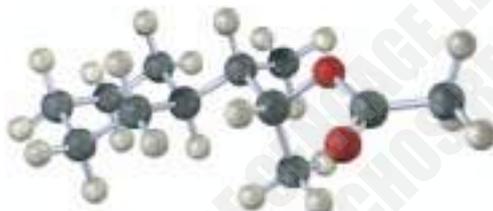
## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 11.1 a 11.20 aparecen dentro del capítulo.)

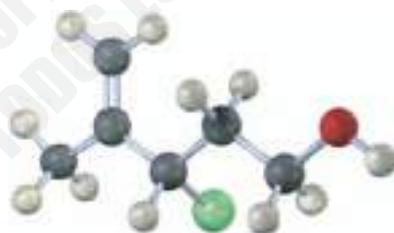
- 11.21 Escriba el producto que esperaría de la reacción de cada uno de los siguientes halogenuros de alquilo con (1)  $\text{Na}^+ \text{SCH}_3^-$  y (2)  $\text{Na}^+ \text{OH}^-$  (verde = Cl):



- 11.22 ¿A partir de qué bromuro de alquilo fue preparado el siguiente acetato de alquilo por una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ ? Escriba la reacción, muestre toda la estereoquímica.



- 11.23 Asigne configuración *R* o *S* a la siguiente molécula, escriba el producto que esperaría de la reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  con  $\text{NaCN}$  y asigne configuración *R* o *S* al producto (verde = Cl):

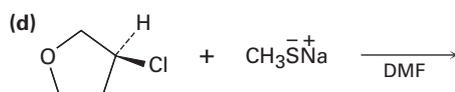
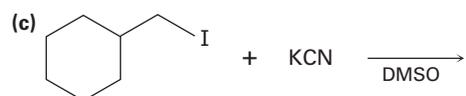
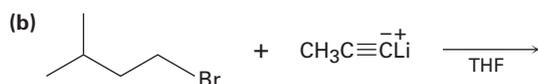
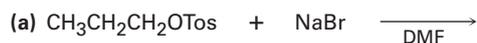


- 11.24 Dibuje la estructura y asigne estereoquímica *Z* o *E* al producto que espera de la reacción  $\text{E}2$  de la siguiente molécula con  $\text{NaOH}$  (verde = Cl):

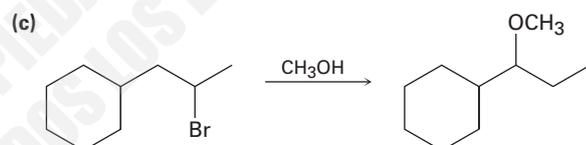
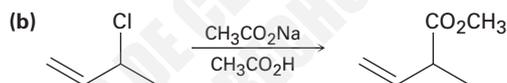
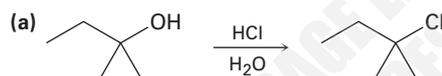


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

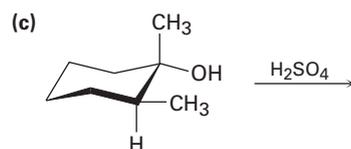
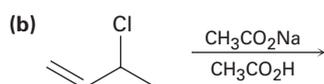
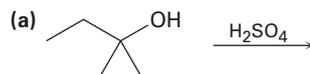
**11.25** Prediga los productos principales y proponga el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos? ¿Por qué?



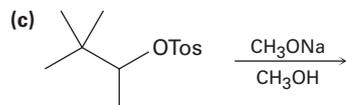
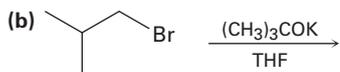
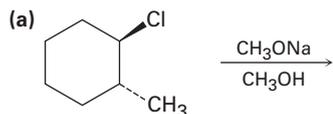
**11.26** Proponga el mecanismo completo de cada una de las reacciones que se presentan. ¿Qué tienen en común los mecanismos? ¿Por qué?



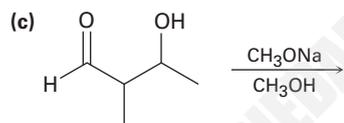
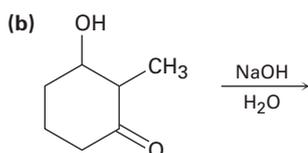
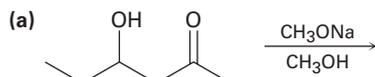
**11.27** Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones de eliminación. Proponga el mecanismo en cada caso. ¿Qué tienen en común los mecanismos? ¿Por qué?



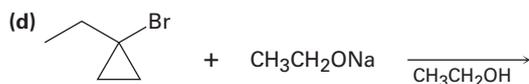
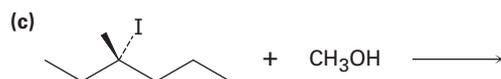
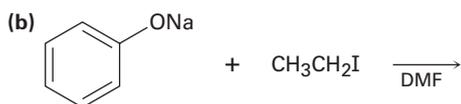
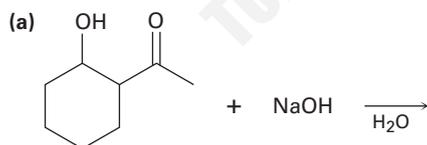
**11.28** Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones de eliminación. Proponga el mecanismo en cada caso. ¿Qué tienen en común los mecanismos? ¿Por qué?



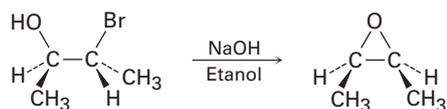
**11.29** Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones de eliminación. Proponga el mecanismo en cada caso. ¿Qué tienen en común los mecanismos? ¿Por qué?



**11.30** Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones e indique cuál de los mecanismos siguientes es el más probable  $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $E1$ ,  $E2$  o  $E1cB$ .



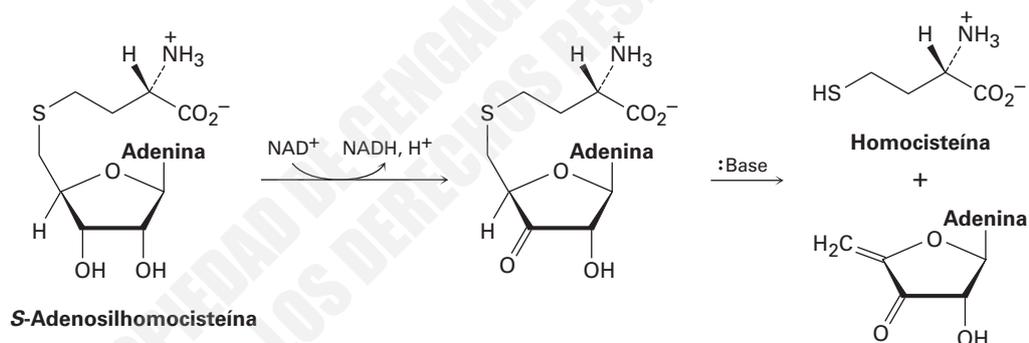
- 11.31** En la sección 8.7 vimos que las bromohidrinas se convierten en epóxidos cuando son tratadas con una base. Proponga un mecanismo y utilice flechas curvas para mostrar el flujo de electrones.



- 11.32** El siguiente bromuro de alquilo terciario no experimenta una reacción de sustitución nucleofílica por los mecanismos  $S_N1$  o  $S_N2$ . Explique.

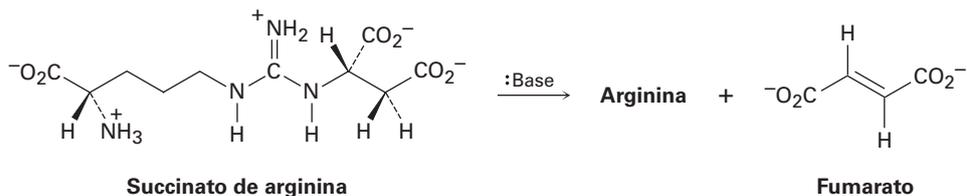


- 11.33** El metabolismo de la *S*-adenosilhomocisteína (sección 11.6) involucra la siguiente secuencia de reacciones. Proponga un mecanismo para el segundo paso.



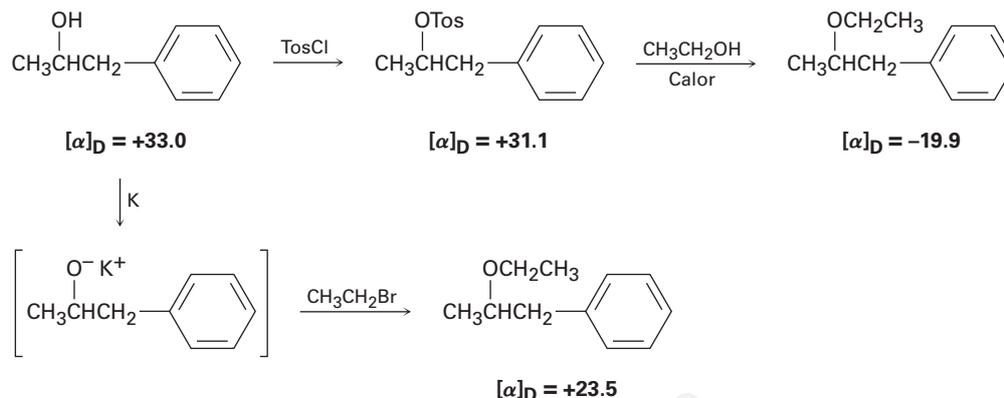
- 11.34** La reacción del yodoetano con  $CN^-$  produce una pequeña cantidad de *isonitrilo*,  $CH_3CH_2N\equiv C$ , junto con el nitrilo  $CH_3CH_2C\equiv N$  como producto principal. Escriba las estructuras de electrón-punto para ambos productos, asigne cargas formales a medida que sea necesario y proponga mecanismos para explicar su formación.

- 11.35** Una etapa en el ciclo de la urea para eliminar el amoníaco del cuerpo es la conversión del succinato de arginina en aminoácido arginina más fumarato. Proponga un mecanismo para la reacción y muestre la estructura de la arginina.





**11.40** Se ha llevado a cabo el siguiente ciclo de Walden. Explique los resultados e indique dónde ocurre la inversión de Walden.



**11.41** ¿Cuál compuesto en cada uno de los siguientes pares reaccionará más rápido en una reacción  $S_N2$  con  $^-OH$ ?

- (a)  $\text{CH}_3\text{Br}$  o  $\text{CH}_3\text{I}$   
 (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  en etanol o en dimetilsulfoxido  
 (c)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  o  $\text{CH}_3\text{Cl}$   
 (d)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$  o  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$

**11.42** ¿Cuál reactivo es más nucleofílico en cada uno de los siguientes pares? Explique su respuesta.

- (a)  $^-NH_2$  o  $\text{NH}_3$       (b)  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$   
 (c)  $\text{BF}_3$  o  $\text{F}^-$       (d)  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  o  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$   
 (e)  $\text{I}^-$  o  $\text{Cl}^-$       (f)  $^-C\equiv N$  o  $^-OCH_3$

**11.43** ¿Qué efecto esperarías que tengan los siguientes cambios en la velocidad de la reacción  $S_N2$  del 1-yodo-2-metilbutano con el ion cianuro?

- (a) Se reduce a la mitad la concentración del  $\text{CN}^-$  y se duplica la concentración del 1-yodo-2-metilbutano.  
 (b) Se triplican las concentraciones del  $\text{CN}^-$  y del 1-yodo-2-metilbutano.

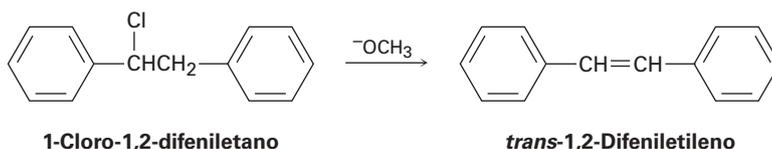
**11.44** ¿Qué efecto esperarías que tengan los siguientes cambios en la velocidad de la reacción del etanol con 2-yodo-2-metilbutano?

- (a) Se triplica la concentración del halogenuro.  
 (b) Se reduce a la mitad la concentración del etanol al añadir éter dietílico como un disolvente inerte.

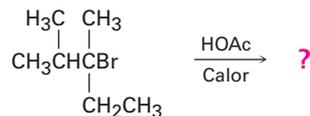
- 11.45 ¿Cómo puede prepararse cada una de las siguientes moléculas utilizando una reacción de sustitución nucleofílica en algún paso?
- (a)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$       (b)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$       (c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$       (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 11.46 ¿Cuál reacción esperarías que sea más rápida en cada uno de los siguientes pares?
- (a) El desplazamiento  $\text{I}^-$  en  $\text{CH}_3\text{Cl}$  o en  $\text{CH}_3\text{OTos}$   
 (b) El desplazamiento  $\text{S}_{\text{N}}2$  por  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  en bromoetano o en bromociclohexano  
 (c) El desplazamiento  $\text{S}_{\text{N}}2$  en el 2-bromopropano por  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  o por  $\text{CN}^-$   
 (d) El desplazamiento  $\text{S}_{\text{N}}2$  por  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  al bromometano en benceno o acetoniitrilo
- 11.47 Prediga el producto y dé la estereoquímica que resultan de la reacción de cada uno de los siguientes nucleófilos con (*R*)-2-bromooctano:
- (a)  $\text{CN}^-$     (b)  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$     (c)  $\text{CH}_3\text{S}^-$
- 11.48 El (*R*)-2-bromooctano experimenta racemización para dar ( $\pm$ )-2-bromooctano cuando se trata con  $\text{NaBr}$  en sulfóxido de dimetilo. Explique este resultado.

### Reacciones de eliminación

- 11.49 Proponga estructuras para los compuestos que se ajusten a las siguientes descripciones:
- (a) Un halogenuro de alquilo que da una mezcla de tres alquenos en la reacción E2  
 (b) Un organohalogenuro que no experimentará sustitución nucleofílica  
 (c) Un halogenuro de alquilo que da un producto anti-Zaitsev en la reacción E2  
 (d) Un alcohol que reacciona rápidamente con  $\text{HCl}$  a  $0^\circ\text{C}$
- 11.50 ¿Qué productos esperarías obtener la reacción del 1-bromopropano con cada uno de los siguientes compuestos?
- (a)  $\text{NaNH}_2$     (b)  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$     (c)  $\text{NaI}$   
 (d)  $\text{NaCN}$     (e)  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$     (f)  $\text{Mg}$ , después  $\text{H}_2\text{O}$
- 11.51 El 1-cloro-1,2-difeniletano puede experimentar una eliminación E2 para dar *cis*- o *trans*-1,2-difeniletileno (estilbena). Dibuje las proyecciones de Newman de las conformaciones del reactivo que conducen a ambos productos posibles y sugiera una razón de por qué el alqueno *trans* es el producto principal.



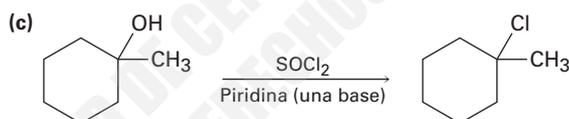
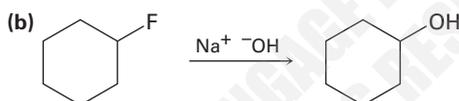
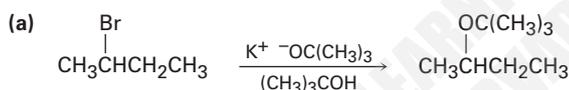
- 11.52 Prediga el alqueno principal que se produce por la siguiente reacción E1:



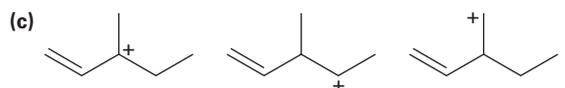
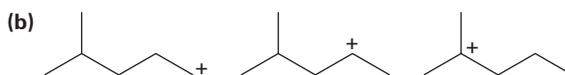
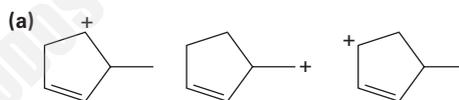
- 11.53 Existen ocho diastereómeros del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano. Dibuje cada uno en su conformación de silla más estable. Un isómero pierde el HCl en una reacción E2 casi 1000 veces más lentamente que los otros. ¿Cuál isómero reacciona tan lentamente y por qué?

### Problemas generales

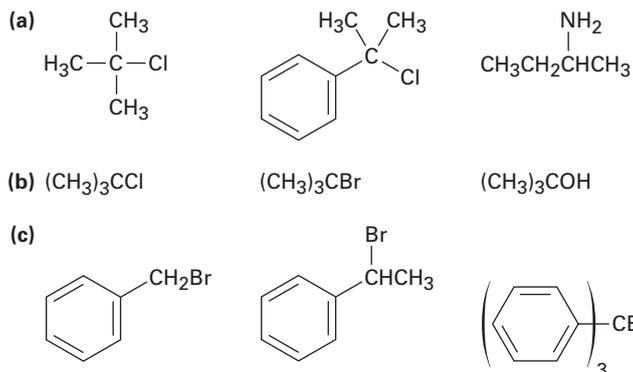
- 11.54 Las reacciones mostradas a continuación es poco probable que se produzcan tal como están escritas. Diga lo que está incorrecto con cada una y prediga el producto real.



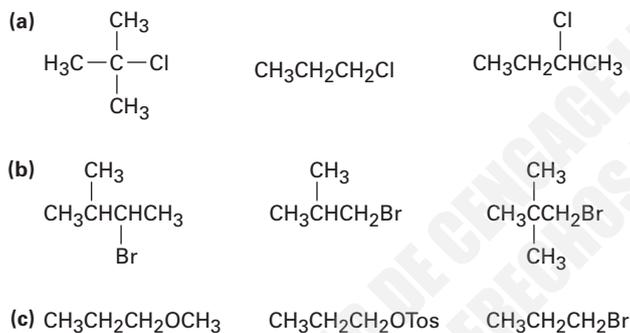
- 11.55 Clasifique los siguientes carbocationes en términos de menor a mayor estabilidad.



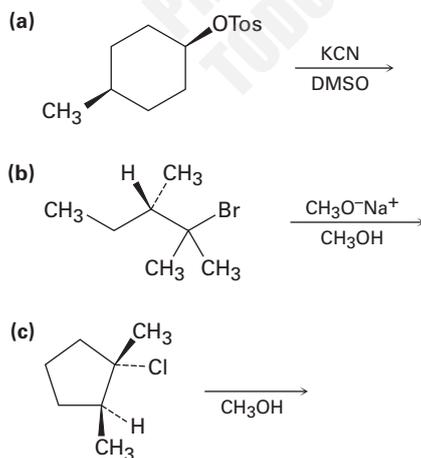
11.56 Ordene cada uno de los siguientes conjuntos de compuestos con respecto a la reactividad  $S_N1$ :



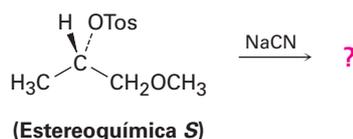
11.57 Ordene cada uno de los siguientes conjuntos de compuestos con respecto a la reactividad  $S_N2$ :



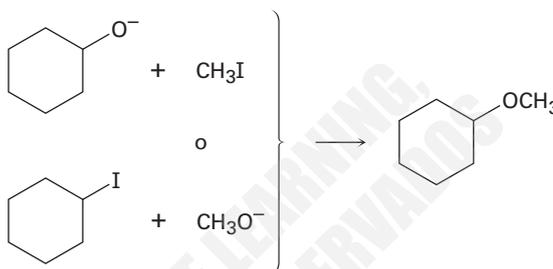
11.58 Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones. Identifique las reacciones donde usted esperaría que la mezcla resultante gire el plano de luz polarizada.



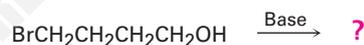
- 11.59 La reacción del siguiente tosionato *S* con ion cianuro genera como producto un nitrilo que también tiene estereoquímica *S*. Explique la formación de ese producto.



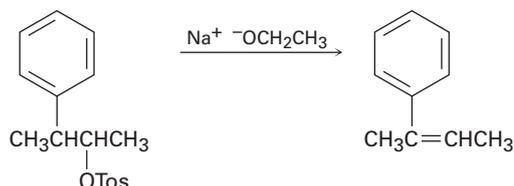
- 11.60 Los éteres a menudo pueden ser preparados por la reacción  $S_N2$  de los iones alcóxido,  $RO^-$ , con halogenuros de alquilo. Suponga que desea preparar éter metilciclohexilo. ¿Cuál de las dos posibles rutas mostradas a continuación elegiría? Explique su razonamiento.



- 11.61 Muestre la estereoquímica del epóxido (véase el problema 11.31) que obtendría por la formación de una bromohidrina a partir del *trans*-2-buteno, seguida por el tratamiento con una base.
- 11.62 De acuerdo con su respuesta al problema 11.31. ¿qué producto puede esperar cuando se trata el 4-bromo-1-butanol con una base?

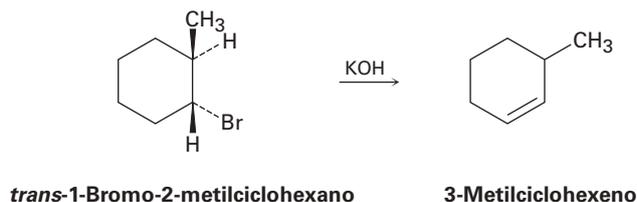


- 11.63 Además de que no experimenta reacciones de sustitución, el bromuro de alquilo mostrado en el problema 11.32, tampoco experimenta una reacción de eliminación cuando se trata con una base. Explique este comportamiento.
- 11.64 El tosionato de (2*R*,3*S*)-3-fenil-2-butanol experimenta una eliminación  $E2$  cuando se le trata con etóxido de sodio para producir el (*Z*)-2-fenil-2-buteno. Explique este resultado utilizando proyecciones de Newman.

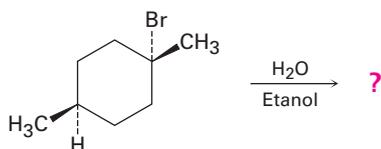


- 11.65 De acuerdo con su respuesta al problema 11.64, ¿cuál alqueno, *E* o *Z*, esperaría de una reacción  $E2$  en el tosionato del (2*R*,3*R*)-3-fenil-2-butanol? ¿Qué alqueno resultaría de la reacción  $E2$  de los tosيلاتos (2*S*,3*R*) y en el (2*S*,3*S*)? Explique estos resultados utilizando proyecciones de Newman.

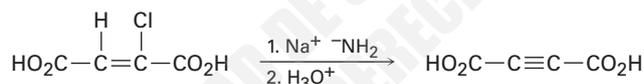
- 11.66 ¿Cómo puede explicar el hecho de que el *trans*-1-bromo-2-metilciclohexano produce el producto de eliminación anti-Zaitsev 3-metilciclohexeno cuando se le trata con una base?



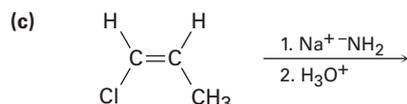
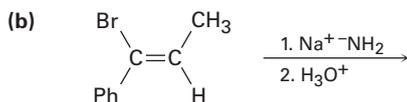
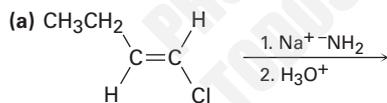
- 11.67 Prediga el (los) producto(s) de la siguiente reacción, indicando la estereoquímica donde sea necesario.



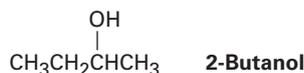
- 11.68 Los alquinos pueden prepararse por la deshidrohalogenación de halogenuros vinílicos en una reacción que es esencialmente un proceso E2. Al estudiar la estereoquímica de esta eliminación, se encontró que el ácido (*Z*)-2-cloro-2-butenodioico reacciona 50 veces más rápido que el isómero E correspondiente. ¿Qué conclusión puede deducir acerca de la estereoquímica de las eliminaciones en los halogenuros vinílicos? ¿Cómo compararía este resultado con las eliminaciones de los halogenuros de alquilo?



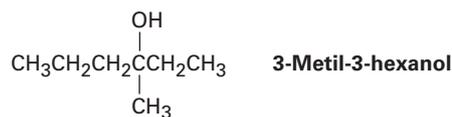
- 11.69 Basándose en su respuesta al problema 11.68, prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



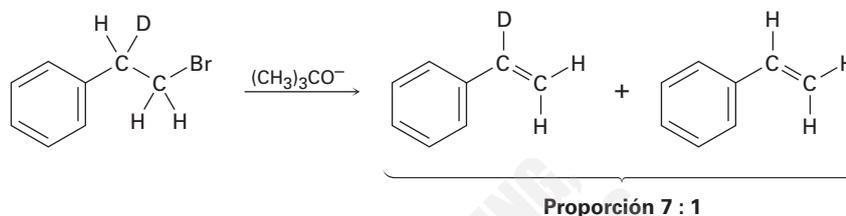
- 11.70 El (*S*)-2-butanol se racemiza lentamente al dejarlo en presencia de ácido sulfúrico diluido. Explique este comportamiento.



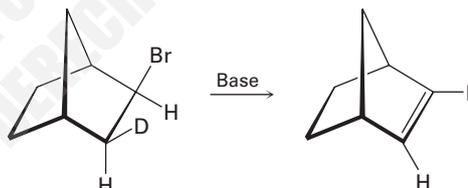
- 11.71 La reacción de HBr con (*R*)-3-metil-3-hexanol da lugar al 3-bromo-3-metilhexano racémico. Explique este resultado.



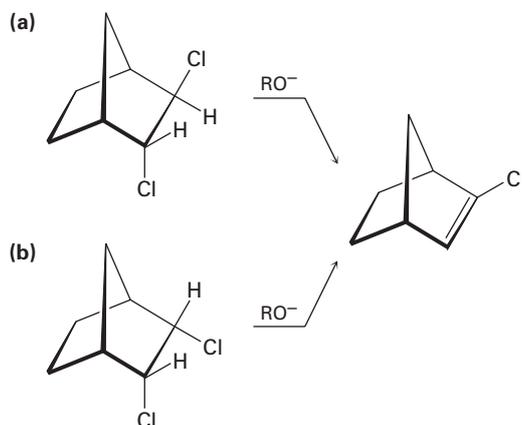
- 11.72 Cuando se trata el 1-bromo-2-deuterio-2-feniletano con una base fuerte se obtiene una mezcla de feniletilenos deuterados y no deuterados en una relación aproximada 7 : 1. Explique este resultado.



- 11.73 Proponga una estructura para un halogenuro de alquilo que únicamente dé (*E*)-3-metil-2-fenil-2-penteno en la eliminación E2. Asegúrese de indicar la estereoquímica.
- 11.74 Aunque se prefiere la geometría periplanar anti para las reacciones E2, ésta no es absolutamente necesaria. El compuesto deuterado de bromo mostrado aquí reacciona con una base fuerte para producir un alqueno no deuterado. Obviamente, ha ocurrido una eliminación syn. Haga un modelo del reactivo y explique el resultado.



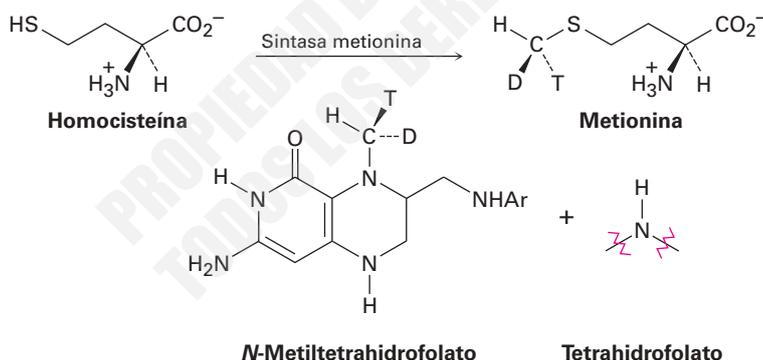
- 11.75 De acuerdo con su respuesta al problema 11.74, explique por qué uno de los siguientes isómeros experimenta una reacción E2 aproximadamente 100 veces más rápido que el otro. ¿Cuál isómero es más reactivo y por qué?



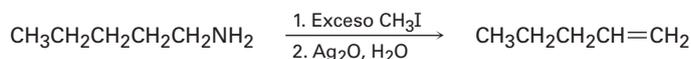
- 11.76** La reacción del 1-clorooctano con  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  para dar acetato de octilo se acelera enormemente al añadir una pequeña cantidad de ion yoduro. Explique este comportamiento.
- 11.77** El compuesto **X** es ópticamente inactivo y tiene la fórmula  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ . Cuando se trata de una base fuerte, **X** da el hidrocarburo **Y**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ . El compuesto **Y** absorbe 2 equivalentes de hidrógeno cuando se reduce sobre un catalizador de paladio y reacciona con ozono para dar dos fragmentos. Un fragmento, **Z**, es un aldehído de fórmula  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ . El otro fragmento es glioxal  $(\text{CHO})_2$ . Escriba las reacciones involucradas y sugiera estructuras para **X**, **Y** y **Z**. ¿Cuál es la stereoquímica de **X**?
- 11.78** Cuando se trata aun alcohol primario con cloruro de *p*-toluensulfonilo a temperatura ambiente en presencia de una base orgánica como la piridina, se forma un tosilato. Cuando se realiza la misma reacción a una temperatura mayor, se forma con frecuencia un cloruro de alquilo. Explique este comportamiento.



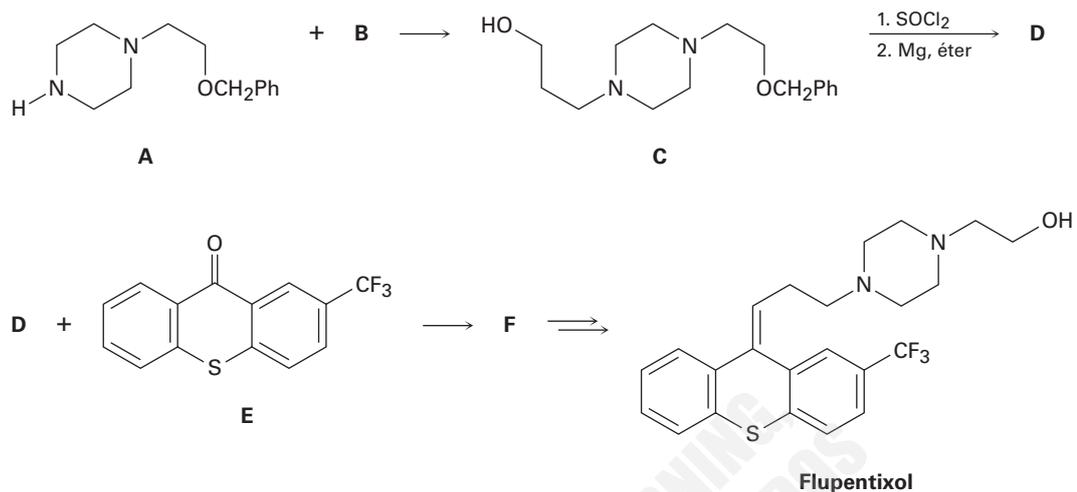
- 11.79** El aminoácido metionina se forma por una reacción de metilación de la homocisteína con *N*-metiltetrahidrofolato. Se ha probado la stereoquímica de la reacción al efectuar la transformación utilizando un donador con un “grupo metilo quiral” que contiene isótopos de hidrógeno protio (H), deuterio (D) y tritio (T). ¿La reacción de metilación ocurre con inversión o con retención de la configuración?



- 11.80** Las aminas se convierten en alquenos por un proceso de dos etapas llamado *eliminación de Hoffman*. La reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  de la amina con un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la primera etapa produce un intermediario que experimenta una reacción  $\text{E}2$  cuando se le trata con un óxido de plata como base. Por ejemplo, la pentilamina produce 1-penteno. Proponga una estructura para el intermediario y explique por qué experimenta una eliminación rápidamente.



**11.81** El medicamento antipsicótico flupentixol se prepara según el esquema siguiente:



- ¿Cuál cloruro de alquilo **B** reacciona con la amina **A** para formar **C**?
- El compuesto **C** se trata con  $\text{SOCl}_2$ , y el producto se deja reaccionar con el metal magnesio para dar un reactivo de Grignard **D**. ¿Cuál es la estructura de **D**?
- En la sección 19.7 veremos que añadir reactivos de Grignard a las cetonas, tales como **E**, produce alcoholes terciarios, como **F**. Debido al centro de quiralidad recién creado, el compuesto **F** existe como un par de enantiómeros. Dibújelos y asigne configuración *R,S*.
- Dos estereoisómeros de flupentixol se formaron posteriormente a partir de **F**, pero sólo se muestra uno. Dibuje el otro isómero e identifique el tipo de estereoisomerismo.

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 12

**Determinación de la estructura: espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## RESUMEN

Determinar la estructura de una molécula nueva, ya sea una pequeña sintetizada en el laboratorio o una proteína grande que se encuentra en los organismos vivos, es fundamental para el progreso en química y bioquímica. Por lo regular, la estructura de una molécula orgánica se determina utilizando métodos espectroscópicos como la espectrometría de masas y la espectroscopía de infrarrojo. La **espectrometría de masas (EM)** indica la masa molecular y la fórmula de una molécula; la **espectroscopía de infrarrojo (IR)** identifica los grupos funcionales presentes en la molécula.

En la espectrometría de masas de moléculas pequeñas, primero se ionizan las moléculas por colisión con un haz de electrones de energía alta. Los iones se rompen en fragmentos más pequeños, los cuales se clasifican de acuerdo con su relación de masa a carga ( $m/z$ ). La molécula muestra ionizada se llama *ion molecular*,  $M^+$ , y la medición de su masa da la masa molecular de la muestra. Pueden obtenerse pistas estructurales acerca de muestras desconocidas interpretando el patrón de fragmentación del ion molecular. Sin embargo, por lo regular las fragmentaciones espectrales de masas son complejas y con frecuencia es difícil su interpretación. En la espectrometría de masas biológica, se protonan las moléculas utilizando ionización por electroaspersión (ESI) o ionización por desorción láser asistida por matriz (MALDI) y se separan las moléculas protonadas por tiempo de recorrido (TOF).

La espectroscopía de infrarrojo involucra la interacción de una molécula con la **radiación electromagnética**. Cuando se irradia una molécula orgánica con energía infrarroja, son absorbidas ciertas **frecuencias** por la molécula. Las frecuencias absorbidas corresponden a las cantidades de energía necesarias para incrementar la amplitud de las vibraciones moleculares específicas como los estiramientos y los doblamientos de enlace. Dado que todo grupo funcional tiene una combinación característica de enlaces, todo grupo funcional tiene un conjunto característico de absorciones infrarrojas.

Por ejemplo, el enlace  $\equiv\text{C}-\text{H}$  de alquino terminal absorbe radiación IR de  $3300\text{ cm}^{-1}$  de frecuencia, y el enlace  $\text{C}=\text{C}$  de alqueno absorbe en el intervalo de  $1640$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Observando cuáles frecuencias de radiación infrarroja son absorbidas por una molécula y cuáles no, es posible determinar los grupos funcionales que contiene.

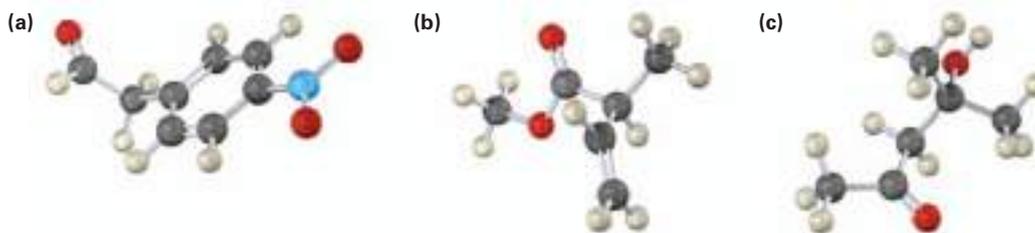
## TÉRMINOS CLAVE

amplitud, 369  
 analizador de masas  
 cuadrupolo, 356  
 espectro de absorción, 370  
 espectro de masas (MS), 356  
 espectro electromagnético, 368  
 espectrometría de masas (EM), 355  
 espectroscopía de infrarrojo (IR), 371  
 frecuencia  $\nu$ , 369  
 hertz Hz, 369  
 longitud de onda ( $\lambda$ ), 369  
 número de onda  $\nu$ , 371  
 pico base, 357  
 pico principal, 357

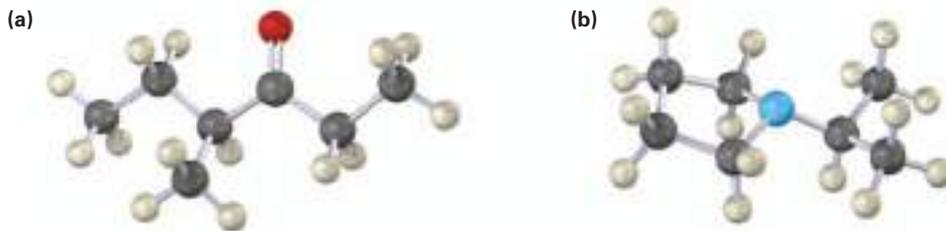
## EJERCICIOS

(Los problemas 12.1 a 12.11 aparecen dentro del capítulo.)

**12.12** ¿Dónde esperarías que absorban en el espectro IR cada una de las siguientes moléculas?



- 12.13 Muestre las estructuras de los fragmentos probables que esperaría en los espectros de masas de las siguientes moléculas.



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Espectrometría de masas

- 12.14 Proponga estructuras para los compuestos que se ajusten a la siguiente información espectral de masas:
- (a) Un hidrocarburo con  $M^+ = 132$     (b) Un hidrocarburo con  $M^+ = 166$   
 (c) Un hidrocarburo con  $M^+ = 84$
- 12.15 Escriba las fórmulas moleculares para los compuestos que muestren los siguientes iones moleculares en sus espectros de masas de alta resolución. Suponga que pueden presentarse C, H, N y O. Las masas atómicas exactas son las siguientes: 1.007 83 ( $^1\text{H}$ ), 12.000 00 ( $^{12}\text{C}$ ), 14.003 07 ( $^{14}\text{N}$ ), 15.994 91 ( $^{16}\text{O}$ ).
- (a)  $M^+ = 98.0844$  (b)  $M^+ = 123.0320$
- 12.16 El alcanfor, una monocetona saturada del árbol de alcanfor asiático, se utiliza entre otras cosas como un repelente de polillas y como un constituyente del fluido para embalsamar. Si el alcanfor tiene  $M^+ = 152.1201$  por la espectrometría de masas de alta resolución, ¿cuál es su fórmula molecular? ¿Cuántos anillos tiene el alcanfor?
- 12.17 La regla del *nitrógeno* de la espectrometría de masas dice que un compuesto que contiene un número impar de nitrógenos tiene un ion molecular de número impar. Inversamente, un compuesto que contiene un número par de nitrógenos tiene un pico  $M^+$  de número par. Explique.
- 12.18 De acuerdo con la regla del nitrógeno mencionada en el problema 12.17, ¿cuál es la fórmula molecular de la piridina,  $M^+ = 79$ ?
- 12.19 La nicotina es un compuesto diaminado aislado a partir de las hojas secas del tabaco. La nicotina tiene dos anillos y  $M^+ = 162.1157$  por espectrometría de masas de alta resolución. Dé una fórmula molecular para la nicotina y calcule el número de enlaces dobles presentes en su estructura.
- 12.20 La hormona cortisona contiene C, H y O y muestra un ion molecular en  $M^+ = 360.1937$  por espectrometría de masas de alta resolución. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cortisona? (El grado de insaturación de la cortisona es 8.)

**12.21** Los compuestos halogenados son particularmente fáciles de identificar por sus espectros de masas debido a que el cloro y el bromo se presentan de manera natural como mezclas de dos isótopos abundantes. El cloro se encuentra como  $^{35}\text{Cl}$  (75.8%) y  $^{37}\text{Cl}$  (24.2%); el bromo se encuentra como  $^{79}\text{Br}$  (50.7%) y  $^{81}\text{Br}$  (49.3%). ¿En qué masas se presentan los iones moleculares para las siguientes fórmulas? ¿Cuáles son los porcentajes relativos de cada ion molecular?

(a) Bromometano,  $\text{CH}_3\text{Br}$       (b) 1-Clorohexano,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$

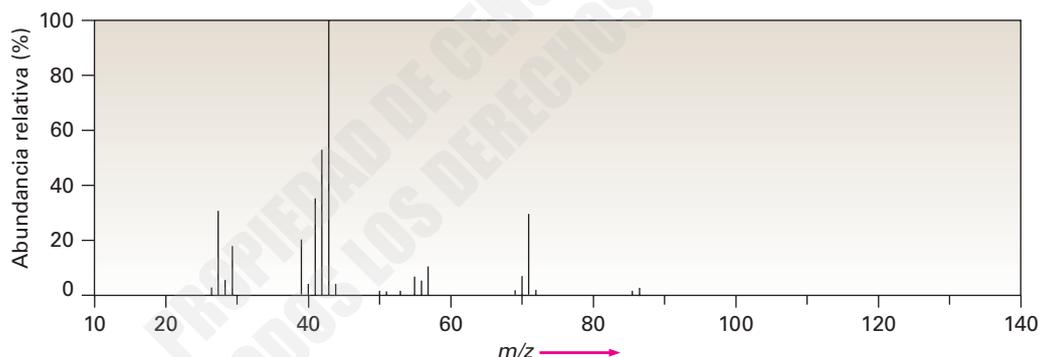
**12.22** Al conocer las abundancias naturales de los isótopos menores, es posible calcular la altura relativa de los picos  $M^+$  y  $M + 1$ . Si el  $^{13}\text{C}$  tiene una abundancia natural de 1.10%, ¿cuáles son las alturas relativas de los picos  $M^+$  y  $M + 1$  en el espectro de masas del benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ?

**12.23** Proponga estructuras para los compuestos que se ajusten a los siguientes datos:

(a) Una cetona con  $M^+ = 86$  y fragmentos en  $m/z = 71$  y  $m/z = 43$

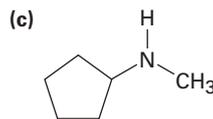
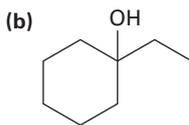
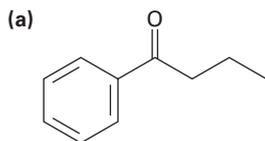
(b) Un alcohol con  $M^+ = 88$  y fragmentos en  $m/z = 73$ ,  $m/z = 70$  y  $m/z = 59$

**12.24** El 2-metilpentano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) tiene el espectro de masas mostrado. ¿Cuál pico representa  $M^+$ ? ¿Cuál es el pico base? Proponga estructuras para los iones fragmentados de  $m/z = 71$ , 57, 43 y 29. ¿Por qué el pico base tiene esa masa?



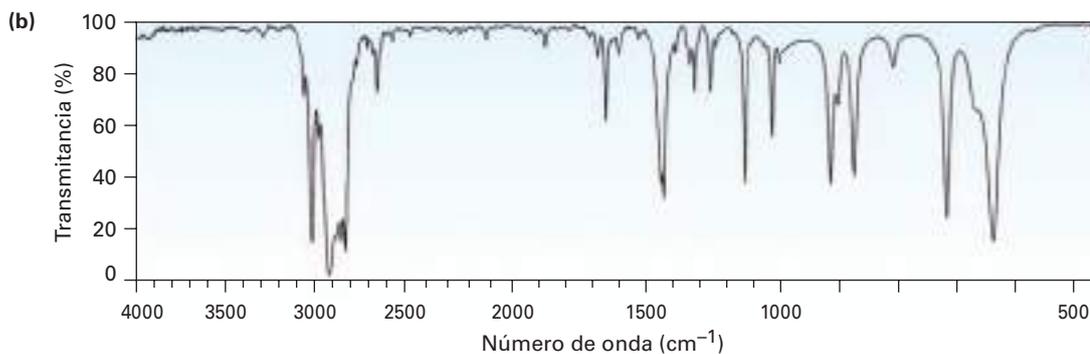
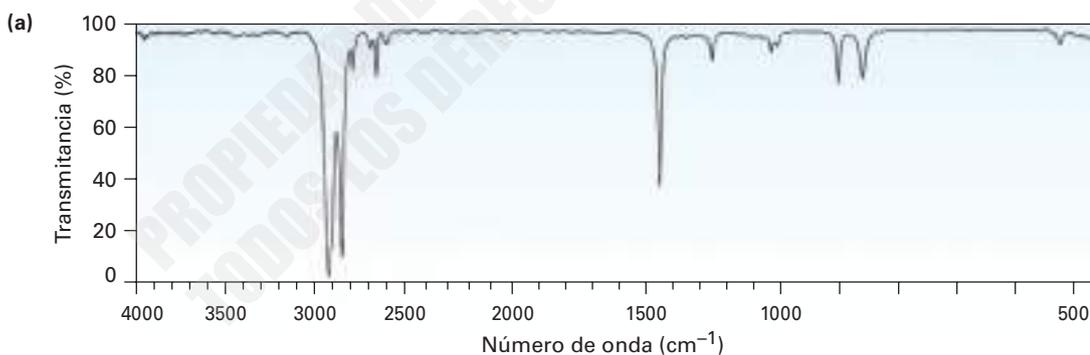
**12.25** Suponga que está en un laboratorio realizando la hidrogenación catalítica de ciclohexeno a ciclohexano. ¿Cómo puede utilizar un espectrómetro de masas para determinar cuándo finaliza la reacción?

**12.26** ¿Qué fragmentos puede esperar en el espectro de masas de los siguientes compuestos?

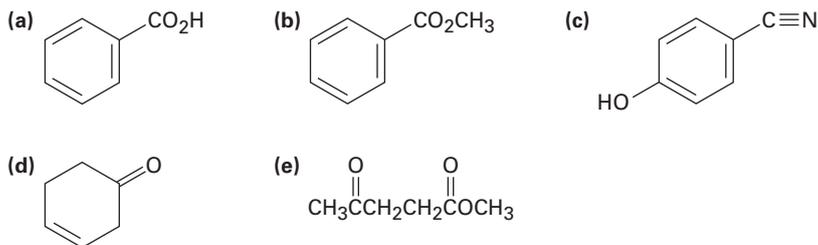


### Espectroscopía de infrarrojo

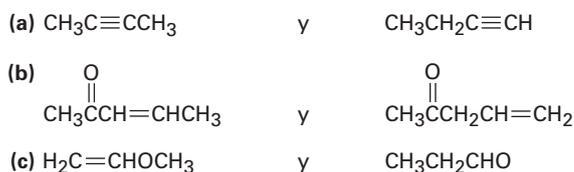
- 12.27** ¿Cómo puede utilizar la espectroscopía de IR para distinguir entre los tres isómeros 1-butino, 1,3-butadieno y 2-butino?
- 12.28** ¿Esperaría que dos enantiómeros como el (*R*)-2-bromobutano y el (*S*)-2-bromobutano tengan espectros IR idénticos o diferentes? Explique su respuesta.
- 12.29** ¿Esperaría que dos diastereómeros como el meso-2,3-dibromobutano y el (*2R,3R*)dibromobutano tengan espectros IR idénticos o diferentes? Explique su respuesta.
- 12.30** Proponga estructuras para los compuestos que coincidan con las siguientes descripciones:
- $C_5H_8$ , con absorción IR en  $3300$  y  $2150\text{ cm}^{-1}$
  - $C_4H_8O$ , con una fuerte absorción IR en  $3400\text{ cm}^{-1}$
  - $C_4H_8O$ , con una fuerte absorción IR en  $1715\text{ cm}^{-1}$
  - $C_8H_{10}$ , con la absorción IR en  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$
- 12.31** ¿Cómo puede utilizar la espectroscopía de infrarrojo para distinguir entre los siguientes pares de isómeros?
- $HC\equiv CCH_2NH_2$  and  $CH_3CH_2C\equiv N$
  - $CH_3COCH_3$  and  $CH_3CH_2CHO$
- 12.32** Se muestran dos espectros de infrarrojo. Uno es el espectro de ciclohexano y el otro es el espectro del ciclohexeno. Identifíquelos y explique su respuesta.



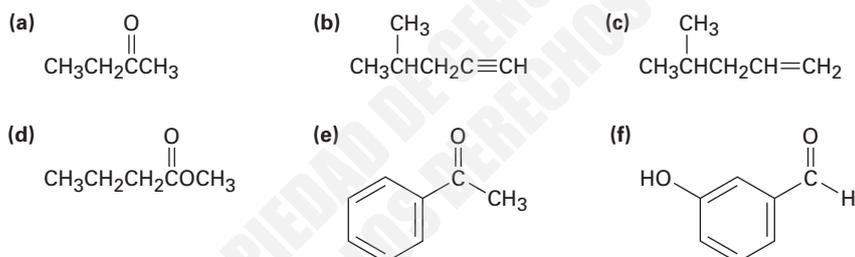
12.33 ¿Aproximadamente dónde aparecen las bandas de absorción de IR de los siguientes compuestos?



12.34 ¿Cómo utilizaría la espectroscopía de infrarrojo para distinguir entre los siguientes pares de isómeros constitucionales?



12.35 ¿Aproximadamente dónde aparecen las bandas de absorción de IR de los siguientes compuestos?



12.36 Suponga que está realizando la deshidratación del 1-metilciclohexanol para producir 1-metilciclohexeno, ¿cómo puede utilizar la espectroscopía de infrarrojo para determinar cuándo se completa la reacción?

12.37 Suponga que está realizando la deshidrobromación inducida por base del 3-bromo-3-metilpentano (sección 11.7) para producir un alqueno. ¿Cómo puede utilizar la espectroscopía de IR para decir cuál de los dos posibles productos de eliminación se forma si alguno incluye isómeros *E/Z*?

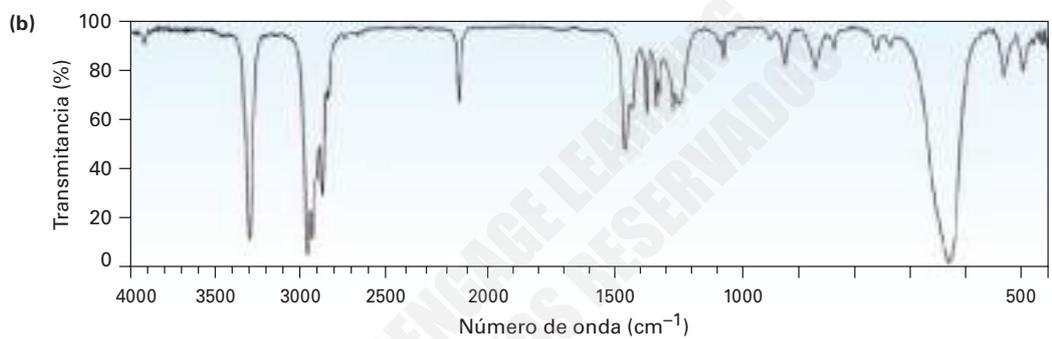
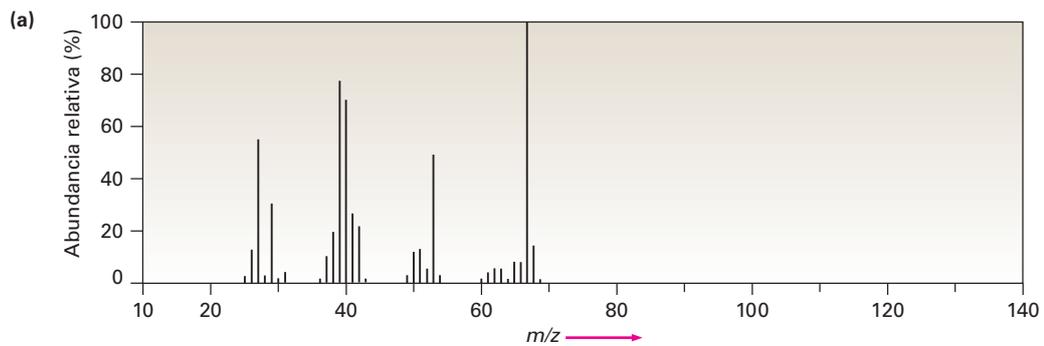
### Problemas generales

12.38 ¿Cuál es más fuerte, el enlace C=O en un éster ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) o el enlace C=O en una cetona saturada ( $1715\text{ cm}^{-1}$ )? Explique su respuesta.

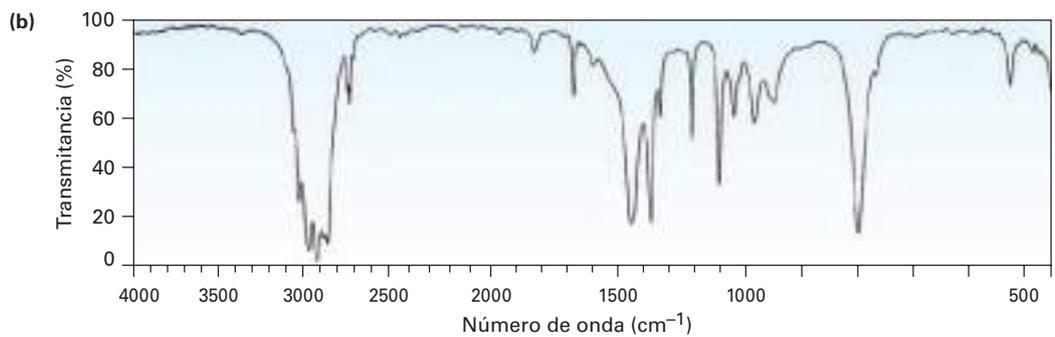
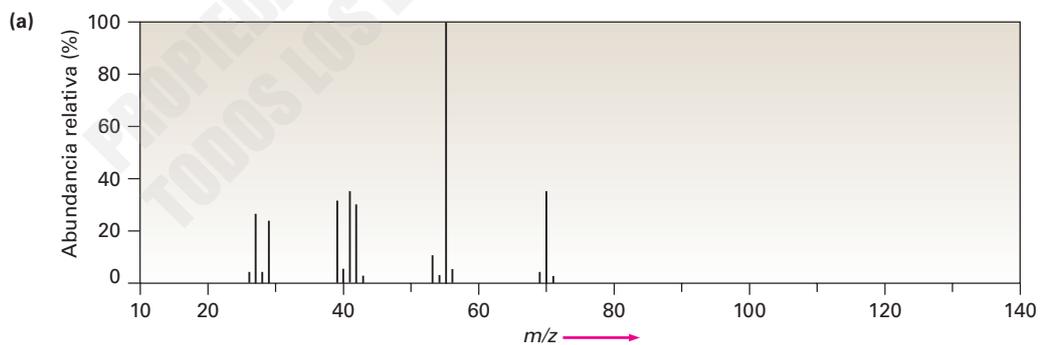
12.39 La carvona es una cetona insaturada responsable del olor de la hierba buena. Si la carvona tiene un  $M^+ = 150$  en su espectro de masas y contiene tres enlaces dobles y un anillo, ¿cuál es su fórmula molecular?

12.40 La carvona (problema 12.39) tiene una absorción infrarroja intensa en  $1690\text{ cm}^{-1}$ .

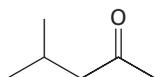
**12.41** Se muestran (a) el espectro de masas y (b) el espectro de infrarrojo de un hidrocarburo desconocido. Proponga tantas estructuras como pueda.



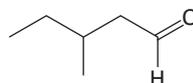
**12.42** Se muestran (a) el espectro de masas y (b) el espectro infrarrojo de otro hidrocarburo desconocido. Proponga tantas estructuras como pueda.



- 12.43** Proponga estructuras para los compuestos que coincidan con las siguientes descripciones:
- (a) Un compuesto ópticamente activo  $C_5H_{10}O$  con una absorción IR en  $1730\text{ cm}^{-1}$
- (b) Un compuesto ópticamente inactivo  $C_5H_9N$  con una absorción IR en  $2215\text{ cm}^{-1}$
- 12.44** La 4-metil-2-pentanona y el 3-metilpentanal son isómeros. Explique cómo puede diferenciarlos, por espectrometría de masas y por espectroscopia infrarroja.

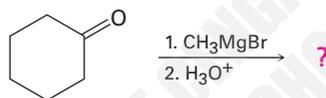


4-Metil-2-pentanona



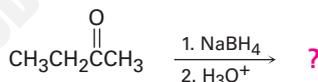
3-Metilpentanal

- 12.45** Los reactivos de Grignard experimentan una reacción general y bastante útil con las cetonas; por ejemplo, el bromuro de metilmagnesio reacciona con ciclohexanona para formar un producto con la fórmula  $C_7H_{14}O$ . ¿Cuál es la estructura de este producto si tiene una absorción IR en  $3400\text{ cm}^{-1}$ ?



Ciclohexanona

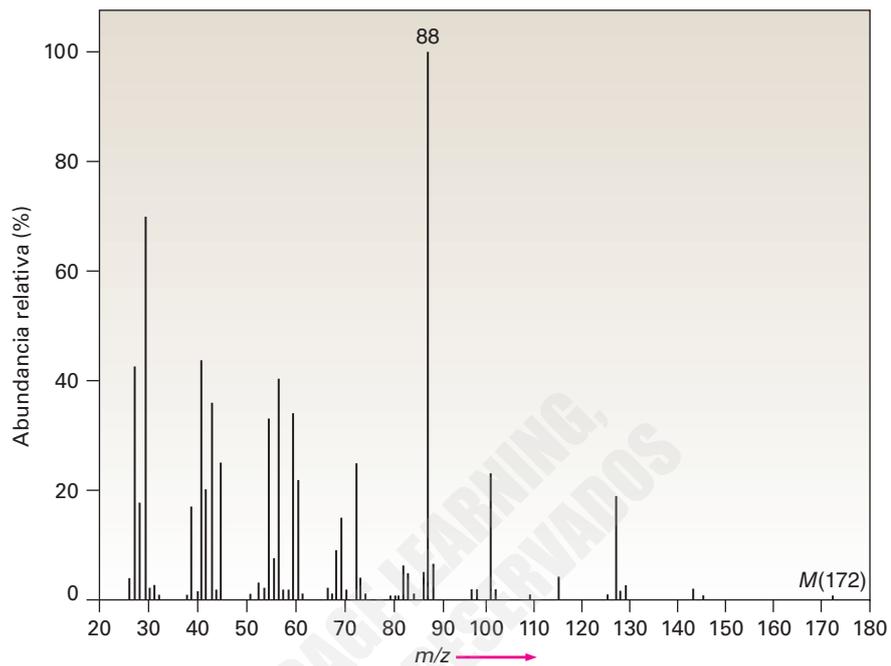
- 12.46** Las cetonas experimentan una reducción cuando se tratan con borohidruro de sodio,  $NaBH_4$ . ¿Cuál es la estructura del compuesto producido por la reacción de 2-butanona con  $NaBH_4$  si tiene una absorción IR en  $3400\text{ cm}^{-1}$  y un  $M^+ = 74$  en su espectro de masas?



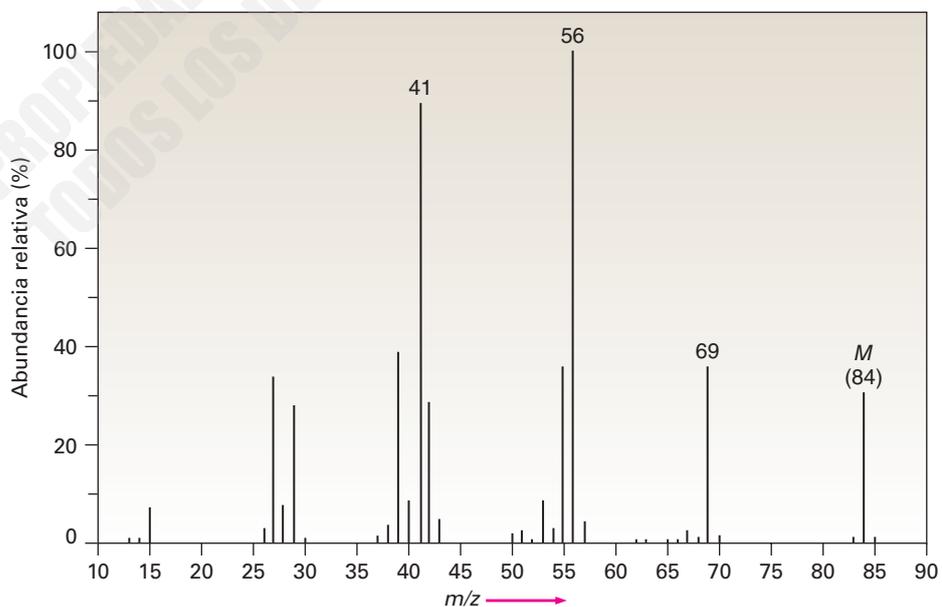
2-Butanona

- 12.47** Los nitrilos,  $R-C\equiv N$ , experimentan una reacción de hidrólisis cuando se calientan con un ácido acuoso. ¿Cuál es la estructura del compuesto producido por la hidrólisis del propanonitrilo,  $CH_3CH_2C\equiv N$ , si tiene absorciones IR en  $2500$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$  y tiene un  $M^+ = 74$ ?
- 12.48** El espectro infrarrojo de un compuesto con el espectro de masas que se muestra abajo, carece de cualquier pico significativo por encima de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, existe un pico prominente cercano a los  $1740$

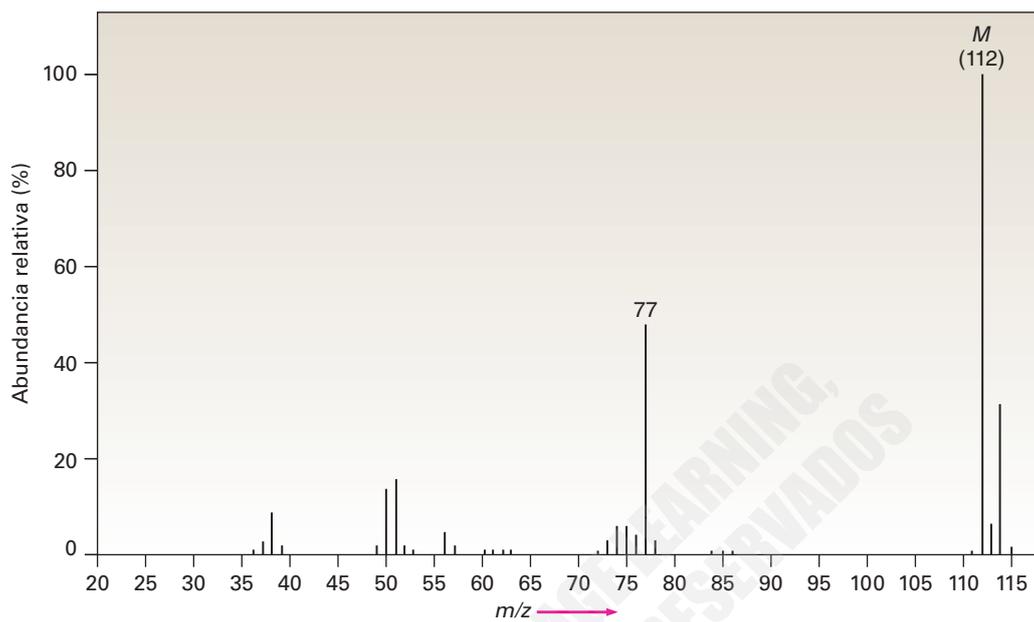
$\text{cm}^{-1}$  y otro cercano a los  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Proponga una estructura consistente con estos datos.



- 12.49 El espectro infrarrojo de un compuesto con el espectro de masas que se muestra abajo, posee un pico de intensidad media a los  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . También existe un pico de C-H fuera del plano cercano a los  $880 \text{ cm}^{-1}$ . Proponga una estructura consistente con estos datos.



- 12.50 El espectro infrarrojo de un compuesto con el espectro de masas que se muestra abajo, posee picos de absorbancia a 1584, 1478 y 1446  $\text{cm}^{-1}$ . Proponga una estructura consistente con estos datos.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 13

**Determinación estructural:  
espectroscopía de resonancia  
magnética nuclear**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



re en el lado derecho (**campo alto**) de la gráfica y se le asigna arbitrariamente un valor de 0  $\delta$ .

La mayor parte de los espectros de  $^{13}\text{C}$  se corren en espectrómetros de RMN por transformada de Fourier (**TF-RMN**) utilizando desacoplamiento de banda ancha de los espines del protón, por lo que cada carbono distinto químicamente muestra una sola línea de resonancia no desdoblada. Al igual que con la  $^1\text{H}$ -RMN, el desplazamiento químico de cada señal de  $^{13}\text{C}$  provee información acerca del ambiente químico del carbono en la muestra. Además, puede determinarse el número de protones unidos a cada carbono utilizando la técnica RMN-DEPT.

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, el área bajo cada señal de absorción puede integrarse electrónicamente para determinar el número relativo de hidrógenos responsables de cada señal. Además, los espines nucleares vecinos pueden acoplarse, ocasionando el **desdoblamiento espín-espín** en **multipletes** de las señales de RMN. La señal de RMN de un hidrógeno avecinado por  $n$  hidrógenos adyacentes equivalentes se desdobra en  $n + 1$  picos (**la regla  $n + 1$** ) con la **constante de acoplamiento  $J$** .

protección, 389

regla  $n + 1$ , 398

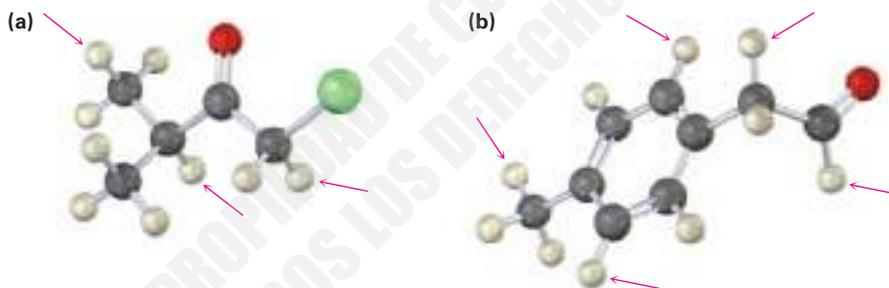
TF-RMN, 408

## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 13.1 a 13.23 aparecen dentro del capítulo)

**13.24** ¿En cuántos picos esperarías que se desdoblases las señales de  $^1\text{H}$ -RMN de los protones indicados? (Verde = Cl)



**13.25** ¿Cuántas absorciones esperarías que tenga el siguiente compuesto en sus espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y de  $^{13}\text{C}$ ?



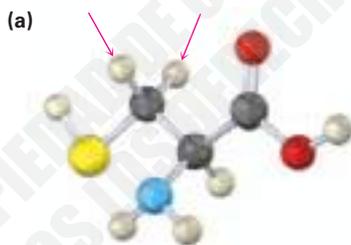
- 13.26 Trace lo que esperaría que sean las señales de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN del siguiente compuesto (verde = Cl):



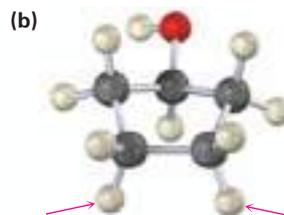
- 13.27 ¿Cuántos tipos de protones no equivalentes electrónicamente y cuántos tipos de carbonos están presentes en el siguiente compuesto? No olvide que los anillos del ciclohexano pueden invertirse.



- 13.28 Identifique los protones indicados en las siguientes moléculas como: no relacionados, homotópicos, enantiotópicos o diastereotópicos:



Cisteína



### PROBLEMAS ADICIONALES

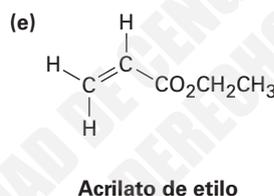
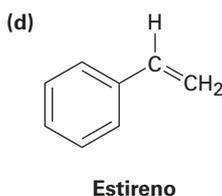
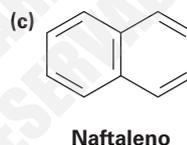
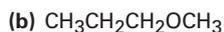
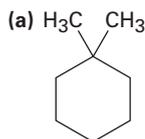
#### Desplazamientos químicos y espectroscopía de RMN

- 13.29 Las siguientes absorciones de  $^1\text{H}$ -RMN se obtuvieron en un espectrómetro que opera a 200 MHz y se dan en Hertz hacia el campo bajo a partir del estándar TMS. Convierta las absorciones a unidades  $\delta$ .
- (a) 436 Hz (b) 956 Hz (c) 1504 Hz
- 13.30 Las siguientes absorciones de  $^1\text{H}$ -RMN se obtuvieron en un espectrómetro que opera a 300 MHz. Convierta los desplazamientos químicos de unidades  $\delta$  en Hertz hacia el campo bajo a partir de TMS.
- (a) 2.1  $\delta$  (b) 3.45  $\delta$  (c) 6.30  $\delta$  (d) 7.70  $\delta$
- 13.31 Cuando se mide en un espectrómetro que opera a 200 MHz, el cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) presenta una sola absorción aguda a 7.3  $\delta$ .

- (a) ¿A cuántas partes por millón absorbe el cloroformo hacia el campo bajo desde el TMS?
- (b) ¿A cuántos Hertz absorbe el cloroformo hacia el campo bajo desde el TMS si la medición se realizó en un espectrómetro que opera a 360 MHz?
- (c) ¿Cuál sería la posición de la absorción del cloroformo en unidades  $\delta$  cuando se mida en un espectrómetro a 360 MHz?
- 13.32 ¿Por qué supone que el traslape accidental de señales es mucho más común en la  $^1\text{H}$ -RMN que en la  $^{13}\text{C}$ -RMN?
- 13.33 ¿Está un núcleo que absorbe en 6.50  $\delta$  más protegido o menos protegido que un núcleo que absorbe en 3.20  $\delta$ ? ¿El núcleo que absorbe en 6.5  $\delta$  requiere un campo aplicado más poderoso o un campo aplicado más débil para ponerse en resonancia que el núcleo que absorbe en 3.20  $\delta$ ?

### Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

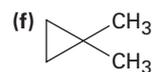
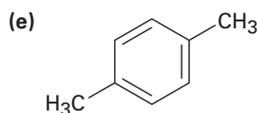
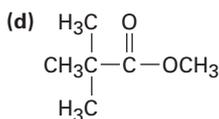
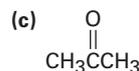
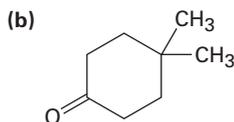
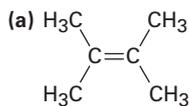
- 13.34 ¿Cuántos tipos de protones no equivalentes están presentes en cada una de las siguientes moléculas?



- 13.35 Todos los siguientes compuestos muestran una sola señal en sus espectros de  $^1\text{H}$ -RMN. Enlístelos en orden creciente del desplazamiento químico esperado:



- 13.36 ¿Cuántas señales esperaría que tenga cada una de las siguientes moléculas en sus espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ ?



- 13.37 Proponga estructuras para los compuestos con las siguientes fórmulas que únicamente muestren una señal en sus espectros  $^1\text{H}$ -RMN:

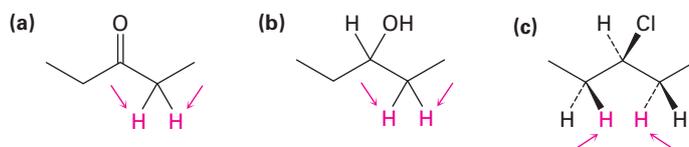


**13.38** Pronostique el patrón de desdoblamiento para cada tipo de hidrógeno en las siguientes moléculas:

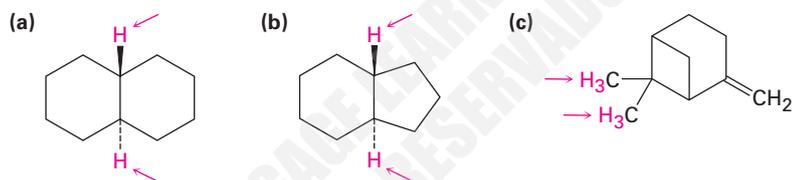
(a)  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$  (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  (c) *trans*-2-Buteno

**13.39** Pronostique el patrón de desdoblamiento para cada tipo de hidrógeno en el propanoato de isopropilo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

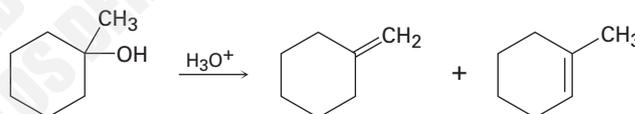
**13.40** Identifique los conjuntos de protones indicados como: no relacionados, homotópicos, enantiotópicos o diastereotópicos:



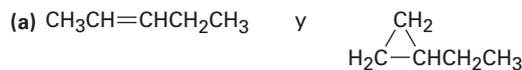
**13.41** Identifique los conjuntos de protones indicados como: no relacionados, homotópicos, enantiotópicos o diastereotópicos:



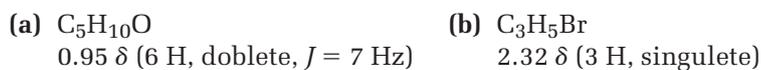
**13.42** La deshidratación catalizada por ácido del 1-metilciclohexanol produce una mezcla de dos alquenos, ¿cómo puede utilizar la  $^1\text{H}$ -RMN para ayudarse a decidir cuál es cuál?



**13.43** ¿Cómo puede utilizar la  $^1\text{H}$ -RMN para distinguir entre los siguientes pares de isómeros?



**13.44** Proponga estructuras para los compuestos que se ajusten a los siguientes datos de  $^1\text{H}$ -RMN:

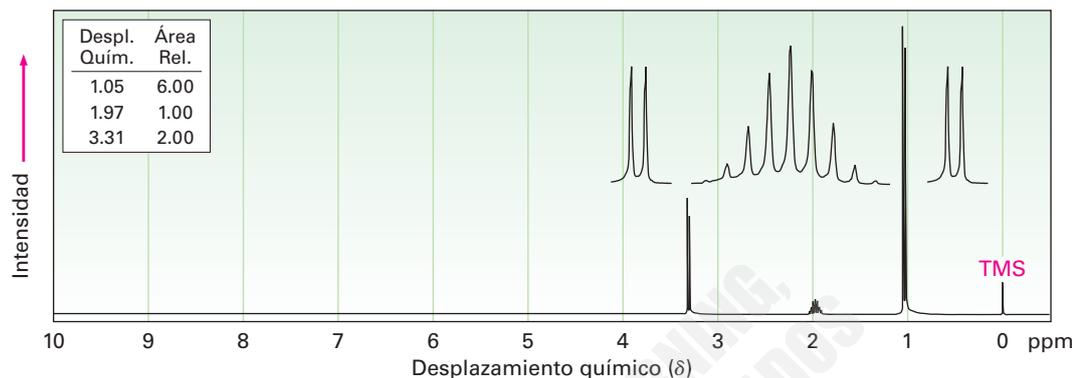


2.10  $\delta$  (3 H, singulete)  
2.43  $\delta$  (1 H, multiplete)

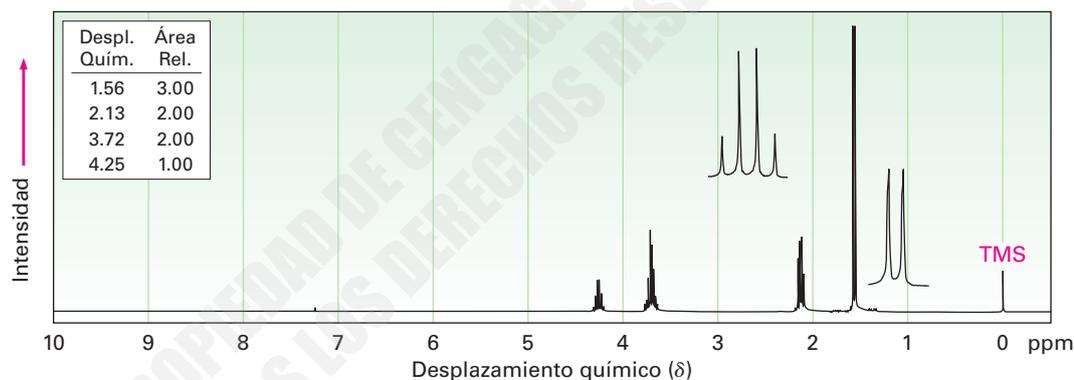
5.35  $\delta$  (1 H, singulete ancho)  
5.54  $\delta$  (1 H, singulete ancho)

13.45 Proponga estructuras para los dos compuestos cuyos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se muestran.

(a)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$



(b)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$



### Espectroscopía de $^{13}\text{C}$ -RMN

13.46 ¿Cuántas absorciones de  $^{13}\text{C}$ -RMN esperarías para el *cis*-1,3-dimetilciclohexano? ¿Y para el *trans*-1,3-dimetilciclohexano? Explique.

13.47 ¿Cuántas absorciones esperarías observar en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los siguientes compuestos?

(a) 1,1-Dimetilciclohexano

(b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

(c) *tert*-Butilciclohexano

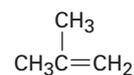
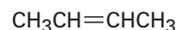
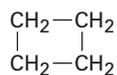
(d) 3-Metil-1-pentino

(e) *cis*-1,2-Dimetilciclohexano

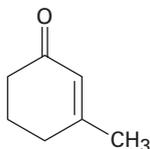
(f) Ciclohexanona

13.48 Suponga que corre un espectro DEPT-135 para cada sustancia en el problema 13.47. ¿Cuáles átomos de carbono en cada molécula mostrarían picos positivos y cuáles mostrarían picos negativos?

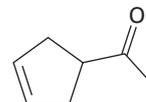
13.49 ¿Cómo puede utilizar la  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN para ayudarse a distinguir entre los siguientes compuestos isoméricos de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_8$ ?



13.50 ¿Cómo puede utilizar la espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y de IR para ayudarse a distinguir entre las siguientes estructuras?

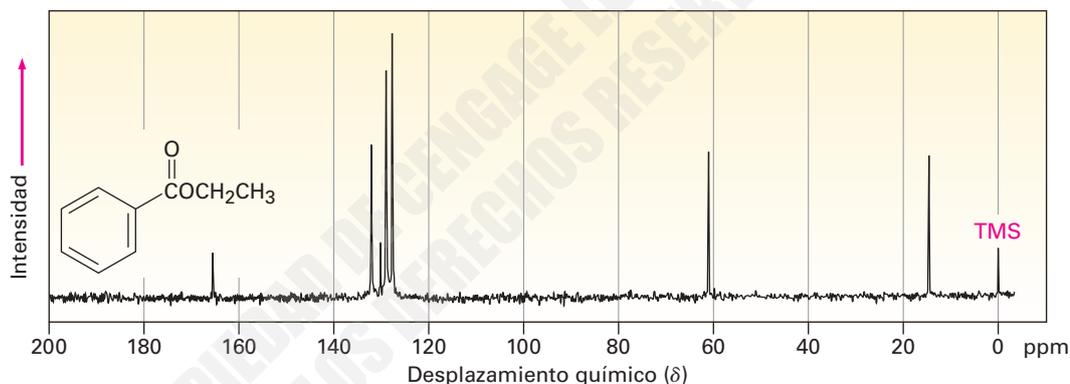


3-Metil-2-ciclohexenona



3-Ciclopentenil metil cetona

13.51 Asigne tantas resonancias como pueda para los átomos de carbono específicos en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del benzoato de etilo.

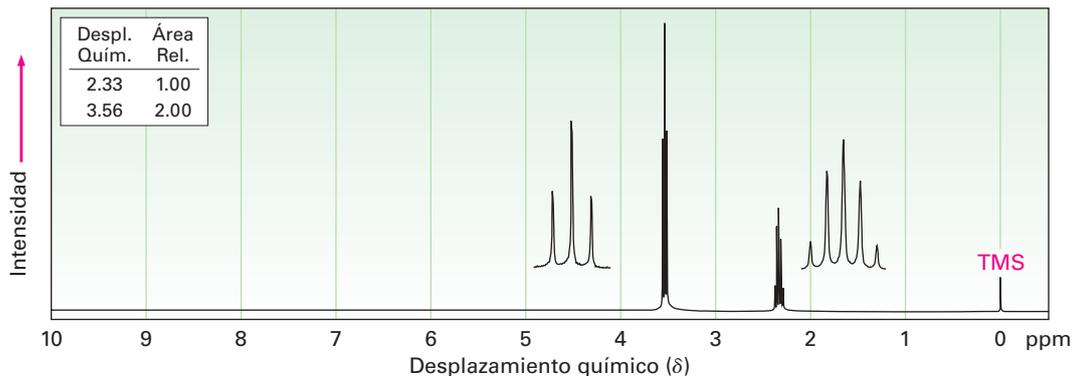


### PROBLEMAS GENERALES

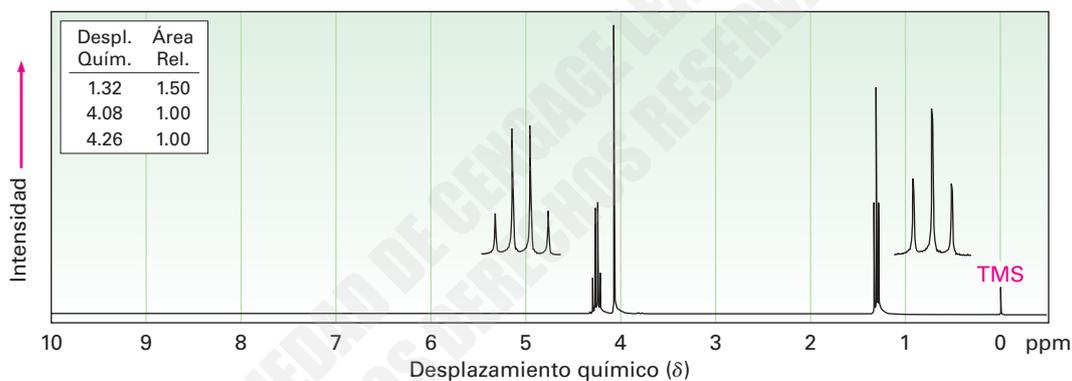
13.52 Suponga que tiene un compuesto con la fórmula  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

- ¿Cuántos dobles enlaces y/o anillos contiene su compuesto?
- Proponga tantas estructuras como pueda que se ajusten a la fórmula molecular.
- Si su compuesto muestra un pico de absorción infrarroja en  $1715\text{ cm}^{-1}$ , ¿qué grupo funcional tiene?
- Si su compuesto muestra un solo pico de absorción de  $^1\text{H}$ -RMN en  $2.1\ \delta$ , ¿cuál es su estructura?

- 13.53 El compuesto cuyo espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que se muestra tiene la fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ . Proponga una estructura.



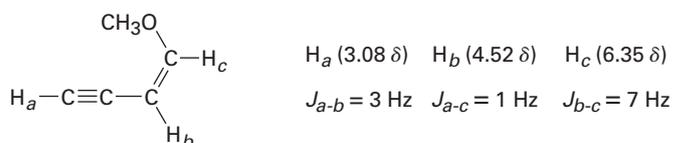
- 13.54 El compuesto cuyo espectro de  $^1\text{H}$ -RMN que se muestra tiene la fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$  y tiene un pico de absorción infrarroja en  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Proponga una estructura.



- 13.55 Proponga estructuras para los compuestos que se ajusten a los siguientes datos de  $^1\text{H}$ -RMN:

- |   |   |
|---|---|
| (a) $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$             | (b) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$                  |
| 2.18 $\delta$ (3 H, singulete)                    | 1.30 $\delta$ (9 H, singulete)                    |
| 4.16 $\delta$ (2 H, doblete, $J = 7\text{ Hz}$ )  | 7.30 $\delta$ (5 H, singulete)                    |
| 5.71 $\delta$ (1 H, triplete, $J = 7\text{ Hz}$ ) |   |
| (c) $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}$              | (d) $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$            |
| 2.11 $\delta$ (3 H, singulete)                    | 2.15 $\delta$ (2 H, quinteto, $J = 7\text{ Hz}$ ) |
| 3.52 $\delta$ (2 H, triplete, $J = 6\text{ Hz}$ ) | 2.75 $\delta$ (2 H, triplete, $J = 7\text{ Hz}$ ) |
| 4.40 $\delta$ (2 H, triplete, $J = 6\text{ Hz}$ ) | 3.38 $\delta$ (2 H, triplete, $J = 7\text{ Hz}$ ) |
|   | 7.22 $\delta$ (5 H, singulete)                    |

- 13.56** El acoplamiento de largo intervalo entre protones separados por más de dos átomos de carbono se observa algunas veces cuando intervienen enlaces  $\pi$ . Un ejemplo se encuentra en el 1-metoxi-1-buten-3-ino; no sólo se acopla el protón acetilénico,  $H_a$ , con el protón vinílico  $H_b$ , sino también se acopla con el protón vinílico  $H_c$ , a cuatro átomos de distancia. Los datos son:

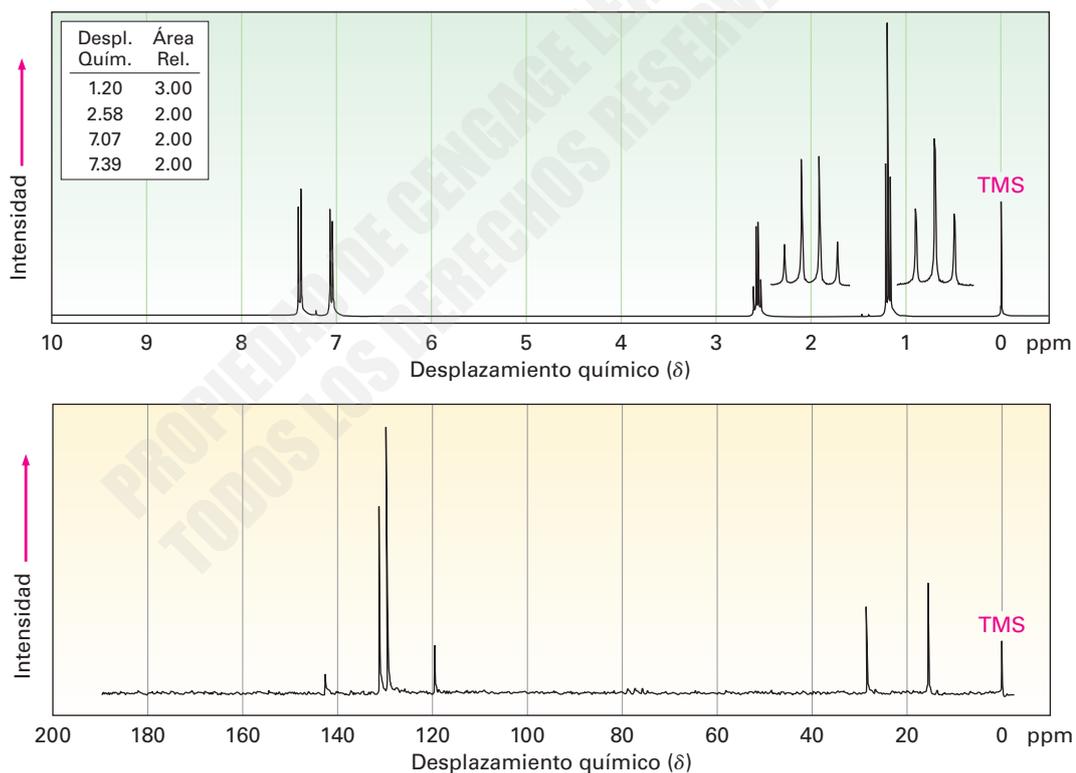


$$\begin{array}{lll}
 H_a (3.08 \delta) & H_b (4.52 \delta) & H_c (6.35 \delta) \\
 J_{a-b} = 3 \text{ Hz} & J_{a-c} = 1 \text{ Hz} & J_{b-c} = 7 \text{ Hz}
 \end{array}$$

**1-Metoxi-1-buten-3-ino**

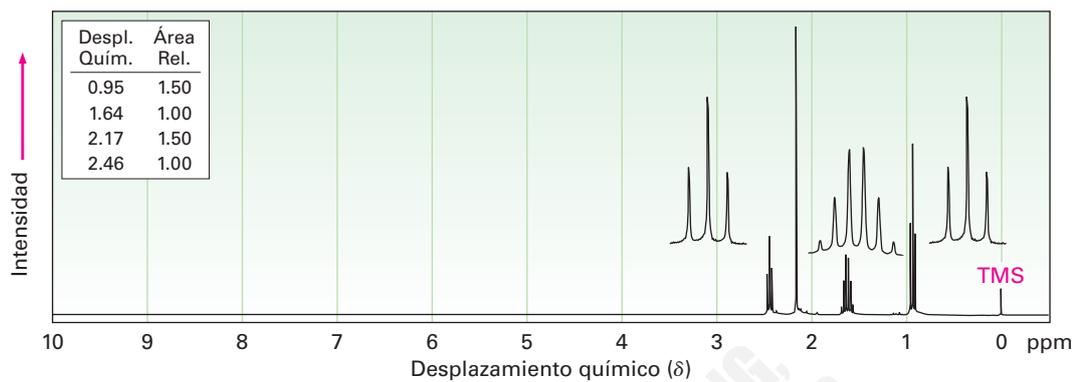
Construya diagramas de árbol que justifiquen los patrones de desdoblamiento observados de  $H_a$ ,  $H_b$ , y  $H_c$ .

- 13.57** Se muestran los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **A**,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ . Proponga una estructura para **A** y asigne los picos en los espectros a su estructura.



13.58 Proponga estructuras para los tres compuestos cuyos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se muestran.

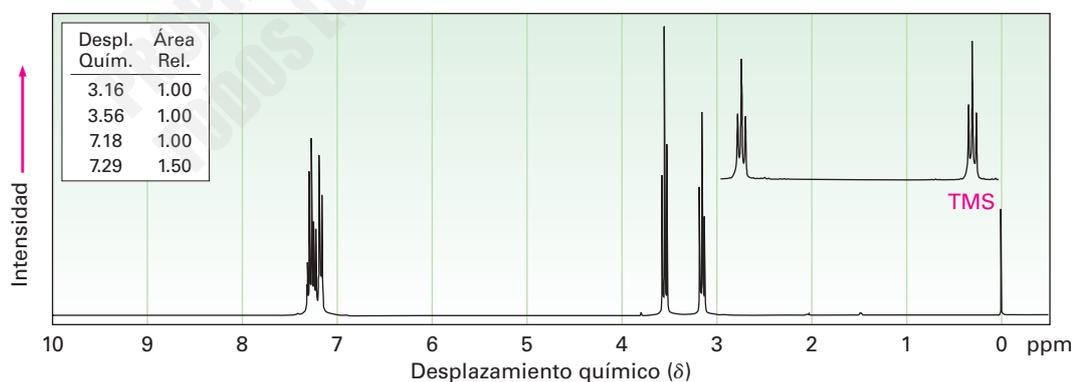
(a)  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$



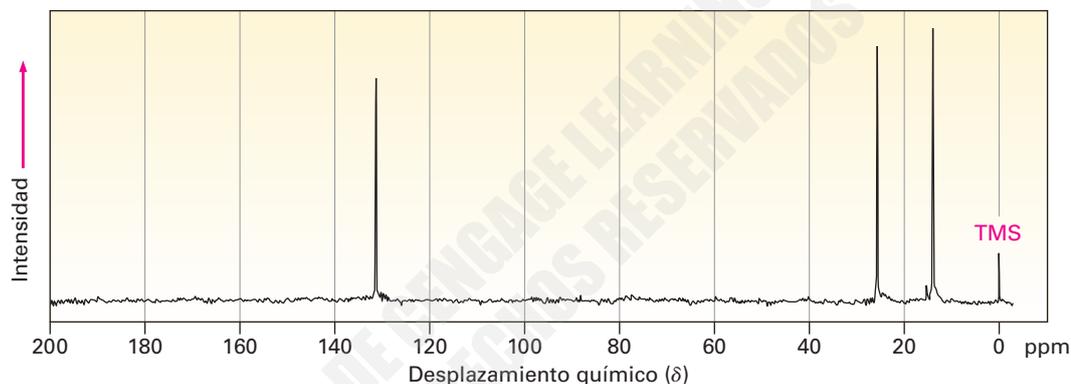
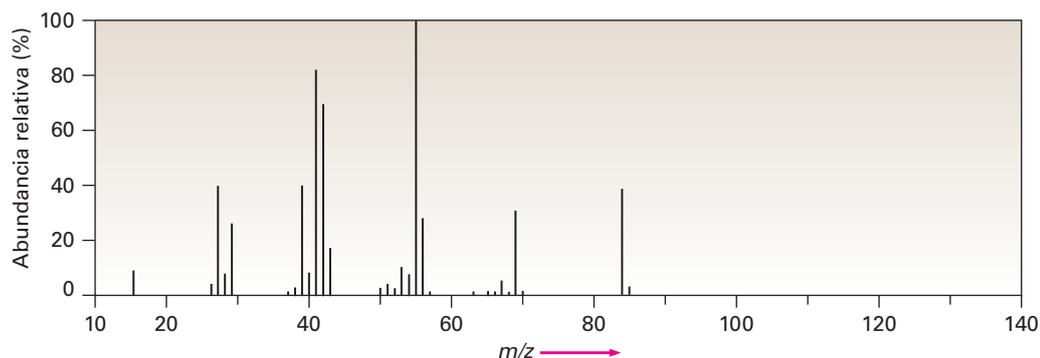
(b)  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$



(c)  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$



**13.59** Se muestran el espectro de masas y el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de un hidrocarburo. Proponga una estructura para el hidrocarburo e interprete los datos mostrados en los espectros.



**13.60** El compuesto **A**, un hidrocarburo con  $M^+ = 96$  en su espectro de masas, tiene la información espectral de  $^{13}\text{C}$  que se proporciona abajo. En la reacción con  $\text{BH}_3$  seguida por el tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , básico, **A** se convierte en **B**, cuya información espectral de  $^{13}\text{C}$  también se da. Proponga estructuras para **A** y **B**.

**Compuesto A**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 26.8, 28.7, 35.7, 106.9, 149.7  $\delta$

DEPT-90: sin picos

DEPT-135: sin picos positivos; picos negativos en 26.8, 28.7, 35.7, 106.9  $\delta$

**Compuesto B**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 26.1, 26.9, 29.9, 40.5, 68.2  $\delta$

DEPT-90: 40.5  $\delta$

DEPT-135: pico positivo en 40.5  $\delta$ ; picos negativos en 26.1, 26.9, 29.9, 68.2  $\delta$

- 13.61** Proponga una estructura para el compuesto C, el cual tiene  $M^+ = 86$  en su espectro de masas, una absorción IR en  $3400\text{ cm}^{-1}$  y la siguiente información espectral de  $^{13}\text{C}$ -RMN:

**Compuesto C**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 30.2, 31.9, 61.8, 114.7, 138.4  $\delta$

DEPT-90: 138.4  $\delta$

DEPT-135: pico positivo en 138.4  $\delta$ ; picos negativos en 30.2, 31.9, 61.8, 114.7  $\delta$

- 13.62** El compuesto D es isomérico con el compuesto C (problema 13.61) y tiene la siguiente información espectral de  $^{13}\text{C}$ -RMN. Proponga una estructura.

**Compuesto D**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 9.7, 29.9, 74.4, 114.4, 141.4  $\delta$

DEPT-90: 74.4, 141.4  $\delta$

DEPT-135: picos positivos en 9.7, 74.4, 141.4  $\delta$ ; picos negativos en 29.9, 114.4  $\delta$

- 13.63** Proponga una estructura para el compuesto E,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , el cual tiene la siguiente información espectral  $^{13}\text{C}$  NMR:

**Compuesto E**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 19.1, 28.0, 70.5, 129.0, 129.8, 165.8  $\delta$ . DEPT-90: 28.0, 129.8  $\delta$

DEPT-135: picos positivos en 19.1, 28.0, 129.8  $\delta$ ; picos negativos en 70.5, 129.0  $\delta$

- 13.64** El compuesto F, un hidrocarburo con  $M^+ = 96$  en su espectro de masas, experimenta una reacción con HBr para producir el compuesto G. Proponga estructuras para F y G, cuya información espectral de  $^{13}\text{C}$ -RMN es la siguiente.

**Compuesto F**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 27.6, 29.3, 32.2, 132.4  $\delta$

DEPT-90: 132.4  $\delta$

DEPT-135: pico positivo en 132.4  $\delta$ ; picos negativos en 27.6, 29.3, 32.2  $\delta$

**Compuesto G**

$^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado de banda ancha: 25.1, 27.7, 39.9, 56.0  $\delta$

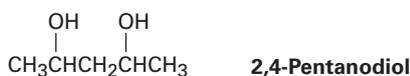
DEPT-90: 56.0  $\delta$

DEPT-135: pico positivo en 56.0  $\delta$ ; picos negativos en 25.1, 27.7, 39.9  $\delta$

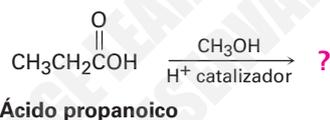
- 13.65** El 3-metil-2-butanol tiene cinco señales en su espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN en 17.90, 18.15, 20.00, 35.05 y 72.75  $\delta$ . ¿Por qué no son equivalentes los dos grupos metilo unidos al C3? Puede ser de ayuda hacer un modelo molecular.



- 13.66** Un espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del 2,4-pentanodiol disponible comercialmente, muestra cinco picos en 23.3, 23.9, 46.5, 64.8 y 68.1  $\delta$ . Justifique el porqué de las señales encontradas.



- 13.67** Los ácidos carboxílicos ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) reaccionan con los alcoholes ( $\text{R}'\text{OH}$ ) en la presencia de un catalizador ácido. El producto de la reacción del ácido propanoico con metanol tiene las siguientes propiedades espectroscópicas. Proponga una estructura.



MS:  $\text{M}^+ = 88$

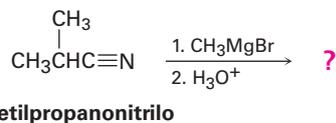
IR:  $1735 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR: 1.11  $\delta$  (3 H, triplete,  $J = 7$  Hz); 2.32  $\delta$  (2 H, cuarteto,  $J = 7$  Hz);

3.65  $\delta$  (3 H, singulete)

$^{13}\text{C}$  NMR: 9.3, 27.6, 51.4, 174.6  $\delta$

- 13.68** Los nitrilos ( $\text{RC}\equiv\text{N}$ ) reaccionan con los reactivos de Grignard ( $\text{R}'\text{MgBr}$ ). El producto de la reacción del 2-metilpropanonitrilo con bromuro de metilmagnesio tiene las siguientes propiedades espectroscópicas. Proponga una estructura.



MS:  $\text{M}^+ = 86$

IR:  $1715 \text{ cm}^{-1}$

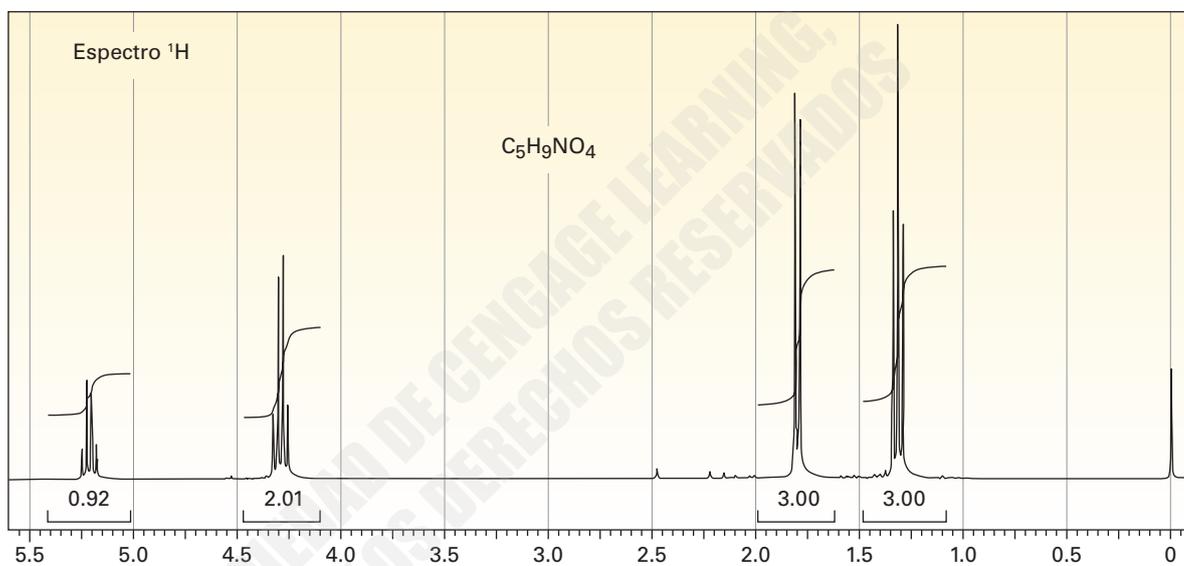
$^1\text{H}$  NMR: 1.05  $\delta$  (6 H, doblete,  $J = 7$  Hz); 2.12  $\delta$  (3 H, singulete);

2.67  $\delta$  (1 H, septeto,  $J = 7$  Hz)

$^{13}\text{C}$  NMR: 18.2, 27.2, 41.6, 211.2  $\delta$

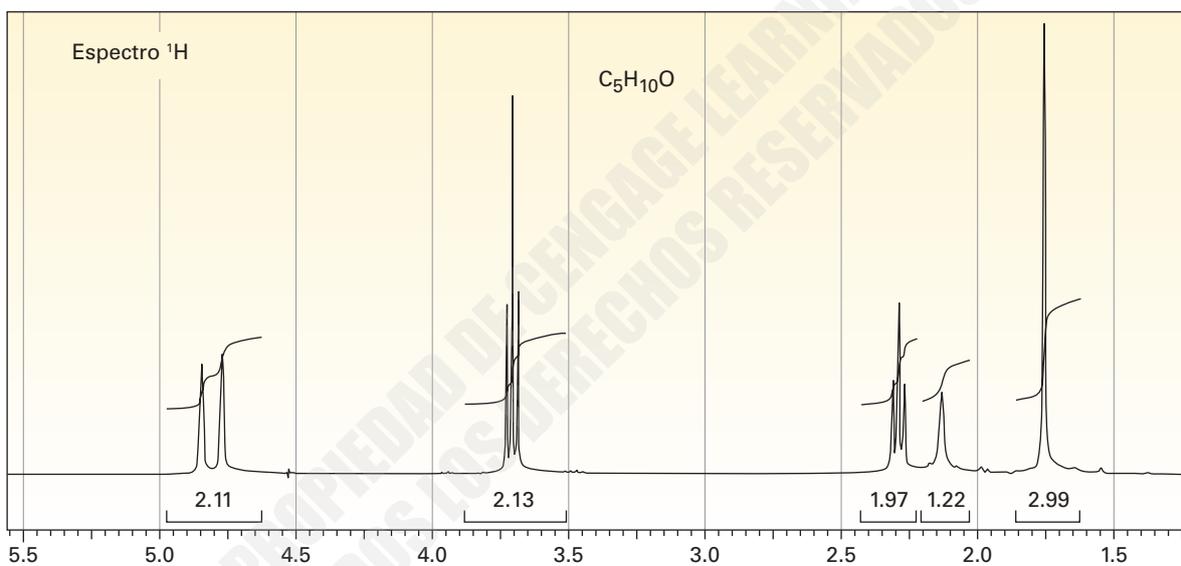
**13.69** Se obtiene el espectro de protón de RMN para un compuesto de fórmula  $C_5H_9NO_4$ . El espectro infrarrojo muestra bandas fuertes a  $1750$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$ , así como una banda de intensidad media a  $1320\text{ cm}^{-1}$ . A continuación se tabulan los resultados experimentales obtenidos de los espectros de  $^{13}C$  y DEPT. Dibuje la estructura de este compuesto.

Carbono normal	DEPT-135	DEPT-90
14 ppm	Positivo	Sin pico
16	Positivo	Sin pico
63	Negativo	Sin pico
83	Positivo	Positivo
165	Sin pico	Sin pico



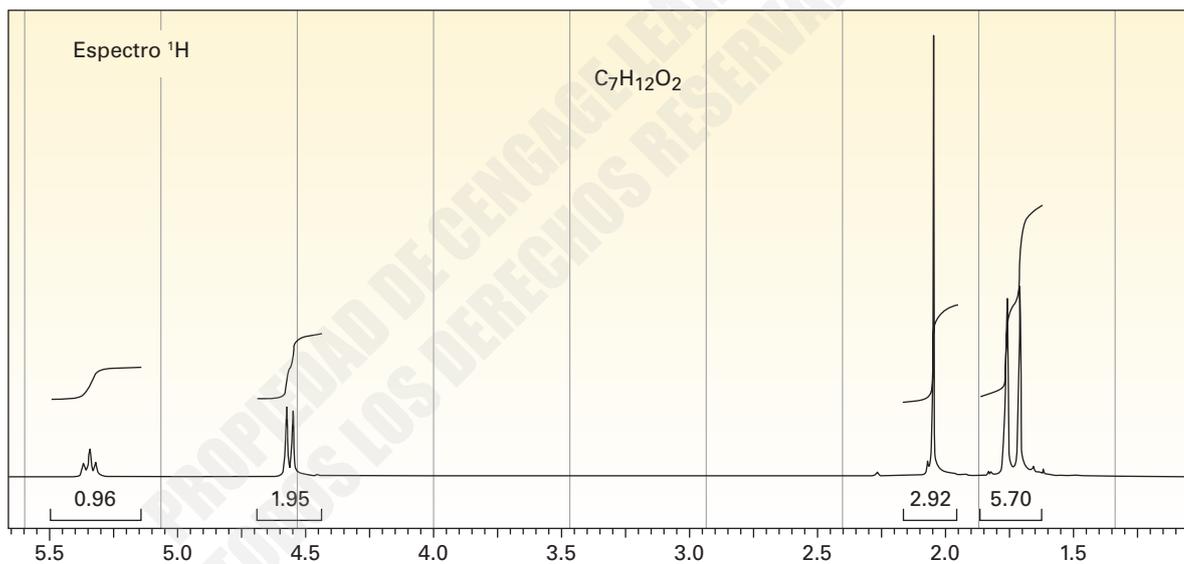
- 13.70** A continuación se muestra el espectro de protones de una RMN de un compuesto cuya fórmula es  $C_5H_{10}O$ . A continuación, se tabulan los resultados experimentales obtenidos de los espectros de  $^{13}C$  y DEPT. El espectro infrarrojo muestra un pico amplio de aproximadamente  $3340\text{ cm}^{-1}$ , y un pico de tamaño mediano de  $1651\text{ cm}^{-1}$ . Dibuje la estructura de este compuesto.

Carbono normal	DEPT-135	DEPT-90
22.2 ppm	Positivo	Sin pico
40.9	Negativo	Sin pico
60.2	Negativo	Sin pico
112.5	Negativo	Sin pico
142.3	Sin pico	Sin pico



- 13.71** A continuación se muestra el espectro de protones de una RMN de un compuesto cuya fórmula es  $C_7H_{12}O_2$ . El espectro infrarrojo muestra una banda fuerte a  $1738\text{ cm}^{-1}$  y una banda débil en  $1689\text{ cm}^{-1}$ . A continuación se tabulan los resultados experimentales obtenidos de los espectros de  $^{13}C$  y DEPT. Dibuje la estructura de este compuesto.

Carbono normal	DEPT-135	DEPT-90
18 ppm	Positivo	Sin pico
21	Positivo	Sin pico
26	Positivo	Sin pico
61	Negativo	Sin pico
119	Positivo	Positivo
139	Sin pico	Sin pico
171	Sin pico	Sin pico



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 14

Compuestos conjugados  
y espectroscopía  
ultravioleta

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

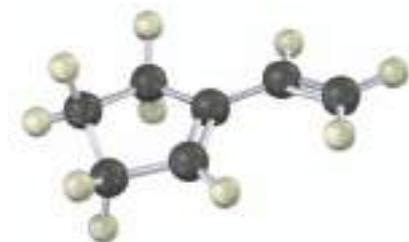


## EJERCICIOS

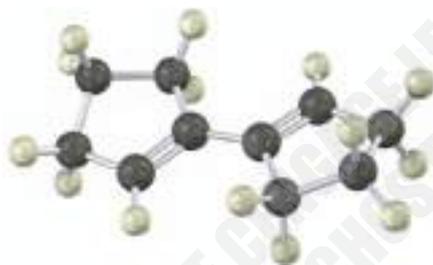
## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 14.1 a 14.15 aparecen dentro del capítulo.)

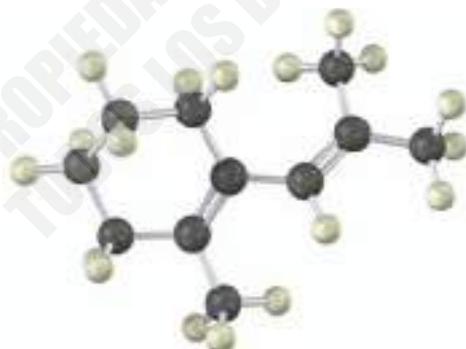
- 14.16 Muestre las estructuras de todos los aductos posibles del siguiente dieno con 1 equivalente de HCl:



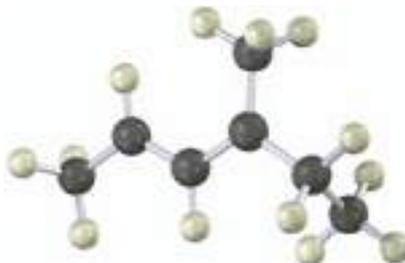
- 14.17 Muestre el producto de la reacción de Diels-Alder del siguiente dieno con 3-buten-2-ona,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ . Asegúrese de mostrar la estereoquímica completa del producto de la reacción.



- 14.18 El siguiente dieno no experimenta reacciones de Diels-Alder. Explique este comportamiento.

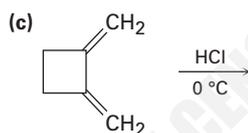
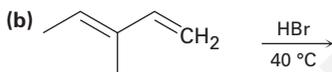
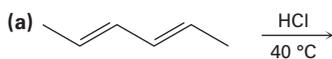


- 14.19 El siguiente modelo es el de un carbocatión alílico intermediario formado por la protonación de un dieno conjugado con HBr. Muestre la estructura del dieno y las estructuras de los productos finales de la reacción.

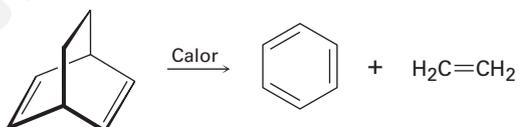


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

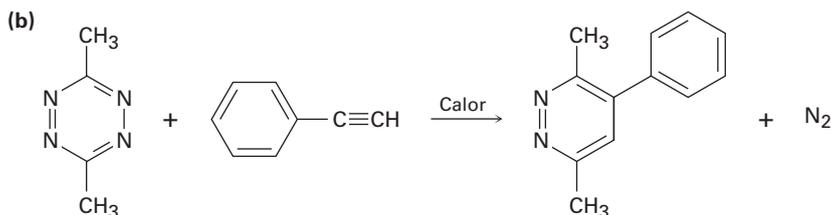
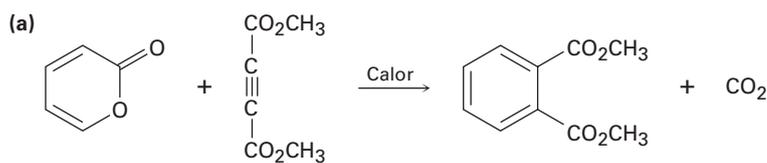
- 14.20 Prediga los productos principales de la adición de 1 equivalente de HX y demuestre el mecanismo de cada una de las siguientes reacciones.



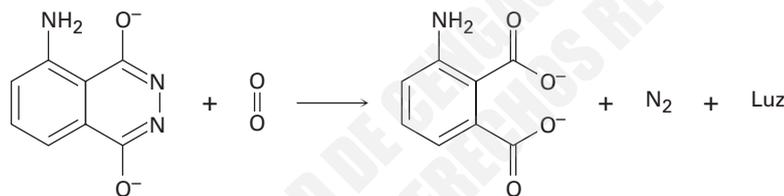
- 14.21 Hemos visto que la reacción de cicloadición de Diels–Alder es un proceso pericíclico de un paso que ocurre vía un estado de transición cíclico. Proponga un mecanismo para la siguiente reacción:



14.22 En relación a la respuesta que proporcionó para el Problema 14.21, proponga los mecanismos de cada una de las siguientes reacciones.

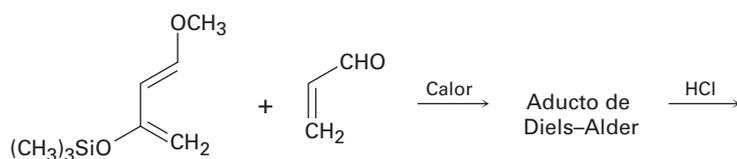


14.23 El luminol, sustancia que emplean los científicos forenses para encontrar rastros de sangre, fluoresce como resultado de proceso tipo Diels–Alder. El dianión de luminol reacciona con el  $O_2$  para formar un intermediario inestable de peróxido que después pierde su nitrógeno para formar dicarboxilato y emitir luz. El proceso es similar a los analizados en los problemas 14.21 y 14.22. Proponga un mecanismo para este proceso.

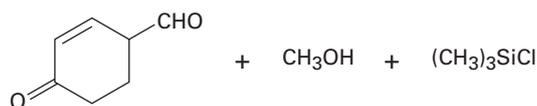


Dianión de Luminol

14.24 Un dieno extremadamente útil en la síntesis de muchos productos naturales es el dieno de Danishefsky. Este compuesto es útil porque después de la reacción Diels–Alder puede convertirse en un producto que no se obtiene típicamente mediante esta reacción. Muestre el aducto de la reacción Diels–Alder y proponga un mecanismo que comprenda los productos finales.



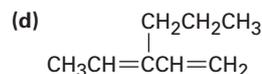
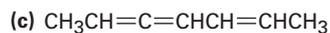
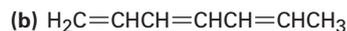
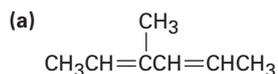
Dieno de Danishefsky



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Dienos conjugados

14.25 Dé los nombres de la IUPAC para los siguientes compuestos:



14.26 Dibuje y nombre los seis isómeros de dieno posibles de la fórmula  $\text{C}_5\text{H}_8$ . ¿Cuáles de los seis son dienos conjugados?

14.27 ¿Qué producto(s) esperaría obtener de la reacción del 1,3-ciclohexadieno con cada uno de los siguientes reactivos?

(a) 1 mol de  $\text{Br}_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(b)  $\text{O}_3$  seguido de Zn

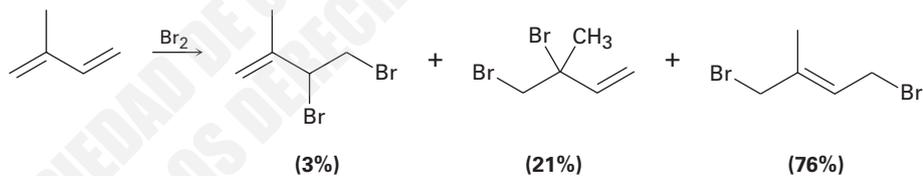
(c) 1 mol de HCl en éter

(d) 1 mol de DCl en éter

(e) 3-Buten-2-ona ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ )

(f)  $\text{OsO}_4$ , en exceso, seguido de  $\text{NaHSO}_3$

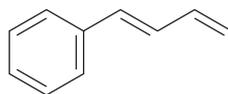
14.28 La adición electrofílica de  $\text{Br}_2$  al isopreno (2-metil-1,3-butadieno) produce la siguiente mezcla de productos:



De los productos de la adición 1,2, explique por qué el 3,4-dibromo-3-metil-1-buteno (21%) predomina sobre el 3,4-dibromo-2-metil-1-buteno (3%).

14.29 Proponga una estructura para un dieno conjugado que dé el mismo producto de las adiciones 1,2 y 1,4 de HBr.

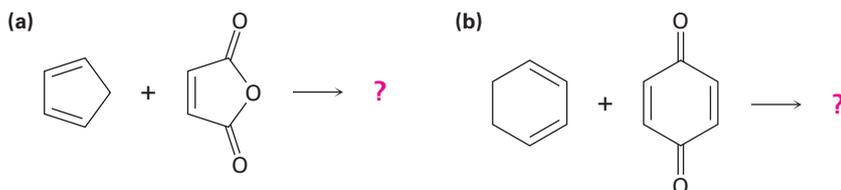
14.30 Dibuje los productos posibles que resultan de la adición de 1 equivalente de HCl al 1-fenil-1,3-butadieno. ¿Cuál esperaría que predomine y por qué?



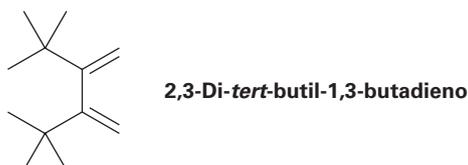
1-Fenil-1,3-butadieno

### Reacciones de Diels-Alder

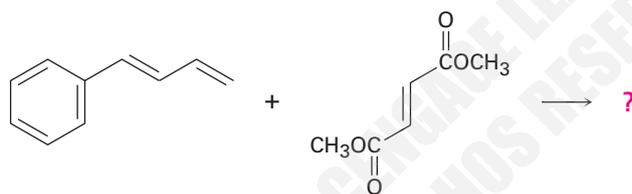
14.31 Prediga los productos de las siguientes reacciones de Diels-Alder:



14.32 El 2,3-di-*tert*-butil-1,3-butadieno no experimenta reacciones de Diels-Alder. Explique.



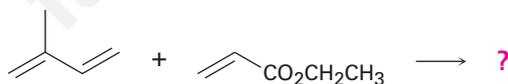
14.33 Muestre la estructura, incluyendo la estereoquímica, del producto de la siguiente reacción de Diels-Alder



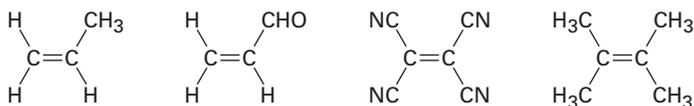
14.34 ¿Cómo puede explicar el hecho de que el *cis*-1,3-pentadieno es mucho menos reactivo que el *trans*-1,3-pentadieno en la reacción de Diels-Alder?

14.35 ¿Esperaría que un dieno conjugado como el 1,3-butadieno experimente la reacción de Diels-Alder con un dienófilo? Explique su razonamiento.

14.36 La reacción del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) con propenoato de etilo da una mezcla de dos aductos de Diels-Alder. Muestre la estructura de cada uno y explique por qué se forma una mezcla.



- 14.37** Clasifique los siguiente dienófilos en orden de su reactividad esperada en la reacción de Diels–Alder.



- 14.38** El 1,3-ciclopentadieno es muy reactivo en las reacciones de cicloadición de Diels–Alder, pero el 1,3-ciclohexadieno es menos reactivo y el 1,3-cicloheptadieno es casi inerte. Explique. (Los modelos moleculares son útiles.)

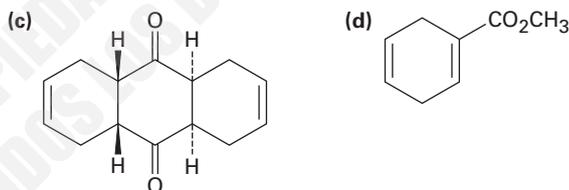
- 14.39** El 1,3-pentadieno es mucho más reactivo en las reacciones de Diels–Alder que el 2,4-pentadienal. ¿Por qué podría ser esto?



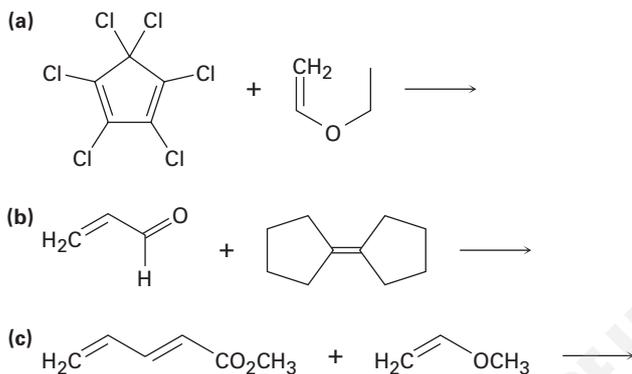
1,3-Pentadieno

2,4-Pentadienal

- 14.40** ¿Cómo puede utilizar las reacciones de Diels–Alder para preparar los siguientes productos? Muestre el dieno y el dienófilo iniciales en cada caso.



- 14.41** Aunque generalmente la reacción de Diels–Alder ocurre entre un dieno rico en electrones y un dienófilo con déficit de los mismos, también es posible tener una reacción Diels–Alder inversa entre complementarios, dobles enlaces conjugados deficientes y alquenos con abundancia de electrones. Estas reacciones son particularmente útiles porque permiten la incorporación de heteroátomos al recién formado anillo de seis miembros. Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones inversas de Diels–Alder. Asegúrese de que sus productos presenten la estequiometría correcta para cada reacción. Si existe la posibilidad de obtener más de un regioisómero, dibuje ambos.



### Polímeros de dienos

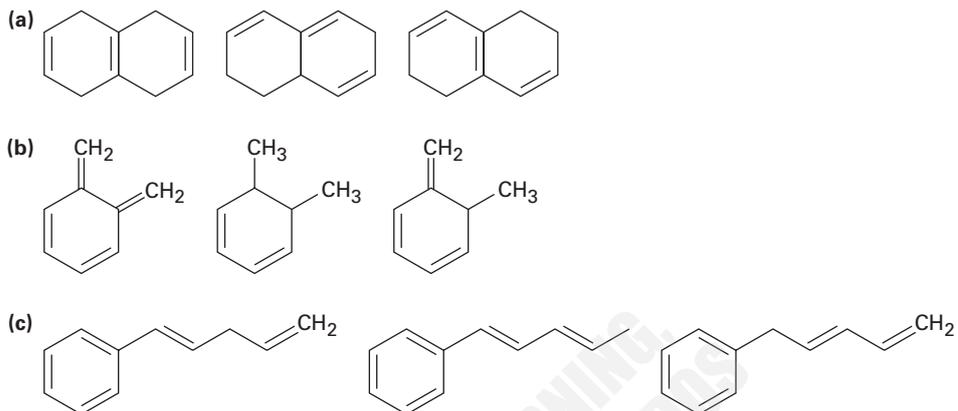
- 14.42** En algunas ocasiones los polímeros de dieno contienen ramificaciones vinílicas a lo largo de la cadena. ¿Cómo piensa que podrían originarse estas ramificaciones?



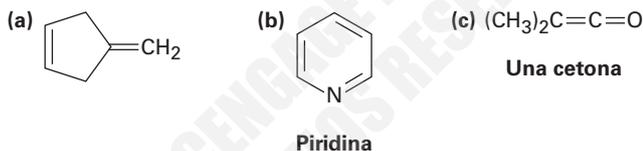
- 14.43** Las llantas cuyos costados están hechos de caucho natural tienden a cuartearse y a desgastarse rápidamente en zonas alrededor de las ciudades donde se encuentran altos niveles de ozono y de otros contaminantes industriales. Explique este comportamiento.
- 14.44** El 1,3-ciclopentadieno se polimeriza lentamente a temperatura ambiente para producir un polímero que no tiene enlaces dobles excepto en los extremos. Con calentamiento, el polímero se rompe para regenerar el 1,3-ciclopentadieno. Proponga una estructura para el producto.

### Espectroscopía ultravioleta

**14.45** Acomode las moléculas de acuerdo a en cuál de ellas podría esperar encontrar la longitud de onda de máxima absorción en una espectroscopía ultravioleta, utilice un orden ascendente de longitud de onda, desde la más corta a la más larga.



**14.46** ¿Cuáles de los siguientes compuestos esperaría que tengan una absorción UV  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el intervalo de 200 a 400 nm?



**14.47** ¿Esperaría que el aleno,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , presente una absorción UV en el intervalo de 200 a 400 nm? Explique su razonamiento.

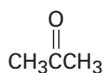
**14.48** Se han medido los siguientes máximos de absorción ultravioleta:

1,3-Butadieno	217 nm
2-Metil-1,3-butadieno	220 nm
1,3-Pentadieno	223 nm
2,3-Dimetil-1,3-butadieno	226 nm
2,4-Hexadieno	227 nm
2,4-Dimetil-1,3-pentadieno	232 nm
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	240 nm

¿Qué conclusión puede sacar acerca del efecto de la sustitución alquímica en el máximo de absorción UV? ¿Aproximadamente qué efecto tendrá cada grupo alquilo añadido?

**14.49** El 1,3,5-hexatrieno tiene una  $\lambda_{\text{máx}} = 258 \text{ nm}$ . Con base en su respuesta al problema 14.48, ¿aproximadamente dónde esperaría que absorba el 2,3-dimetil-1,3,5-hexatrieno?

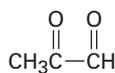
- 14.50** El  $\beta$ -ocimeno es un hidrocarburo de olor agradable que se encuentra en las hojas de ciertas hierbas. Tiene la fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$  y un máximo de absorción UV en 232 nm. En la hidrogenación catalizada con paladio se obtiene 2,6-dimetiloctano. La ozonólisis del  $\beta$ -ocimeno, seguida por el tratamiento con zinc y ácido acético, produce los siguientes cuatro fragmentos:



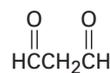
Acetona



Formaldehído



Pirualdehído

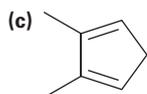
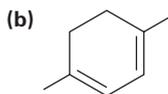
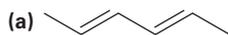


Malonaldehído

- (a) ¿Cuántos enlaces dobles tiene el  $\beta$ -ocimeno?  
 (b) ¿El  $\beta$ -ocimeno es conjugado o no conjugado?  
 (c) Proponga una estructura para el  $\beta$ -ocimeno.  
 (d) Escriba las reacciones mostrando los reactivos y los productos.

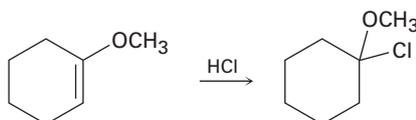
### Problemas generales

- 14.51** Dibuje las formas resonantes cuando los siguientes dienos son protonados. Si la forma resonante difiere en energía, identifique la forma más estable.



- 14.52** Responda las siguientes preguntas respecto al 1,3,5-cicloheptatrieno.
- (a) ¿Cuántos orbitales atómicos  $p$  se encuentran conjugados en el sistema?  
 (b) ¿Cuántos orbitales moleculares describen el sistema conjugado?  
 (c) ¿Cuántos orbitales moleculares son orbitales moleculares de enlace?  
 (d) ¿Cuántos orbitales moleculares son orbitales moleculares de antienlace?  
 (e) ¿Qué orbitales se encuentran llenos de electrones?  
 (f) Si esta molécula absorbiera un fotón de luz UV, Entre cuales dos orbitales moleculares se movería el electrón? (Sea específico).

- 14.53** El tratamiento del 3,4-dibromohexano con una base fuerte conduce a la pérdida de 2 equivalentes de HBr y a la formación de un producto con la fórmula  $C_6H_{10}$ . Son posibles tres productos. Nombre cada uno de los tres y diga cómo utilizaría la espectroscopía de  $^1H$ -RMN y de  $^{13}C$  para identificarlos. ¿Cómo utilizaría la espectroscopía de UV?
- 14.54** La adición de HCl al 1-metoxiciclohexeno produce 1-cloro-1-metoxiciclohexano como único producto. Utilice estructuras resonantes para explicar por qué no se forma ninguno de los otros regioisómeros.

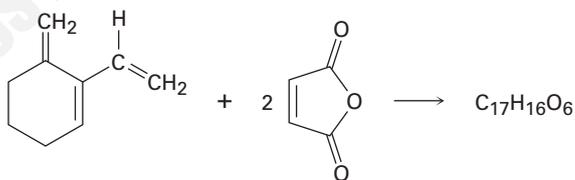


- 14.55** El aldrin, un insecticida clorado ahora prohibido para su uso en Estados Unidos, puede prepararse por la reacción de Diels–Alder del hexa-cloro-1,3-ciclopentadieno con el norbornadieno. ¿Cuál es la estructura del aldrin?



Norbornadieno

- 14.56** El norbornadieno (problema 14.55) puede prepararse por la reacción de cloroetileno con 1,3-ciclopentadieno, seguida por el tratamiento del producto con éxido de sodio. Escriba el esquema general e identifique los dos tipos de reacciones.
- 14.57** El trieno mostrado aquí reacciona con dos equivalentes de anhídrido maleico para generar un producto con la fórmula  $C_{17}H_{16}O_6$ . Proponga una estructura para el producto.



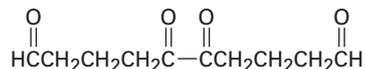
- 14.58** El mirceno,  $C_{10}H_{16}$ , se encuentra en el aceite de las hojas de laurel y es un isómero del  $\beta$ -ocimeno (problema 14.50). Tiene una absorción ultravioleta en 226 nm y puede hidrogenarse catalíticamente para producir 2,6-dimetiloctano. En la ozonólisis seguida por el tratamiento con zinc-ácido acético, el mirceno produce formaldehído, acetona y 2-oxopentanal:



2-Oxopentanal

Proponga una estructura para el mirceno y escriba las reacciones mostrando los reactivos y los productos.

- 14.59 El hidrocarburo **A**,  $C_{10}H_{14}$ , tiene una absorción UV a una  $\lambda_{\text{máx}} = 236 \text{ nm}$  y da un hidrocarburo **B**,  $C_{10}H_{18}$ , en la hidrogenación catalítica. La ozonólisis de **A** seguida por el tratamiento con zinc-ácido acético produce el siguiente dicetodialdehído:

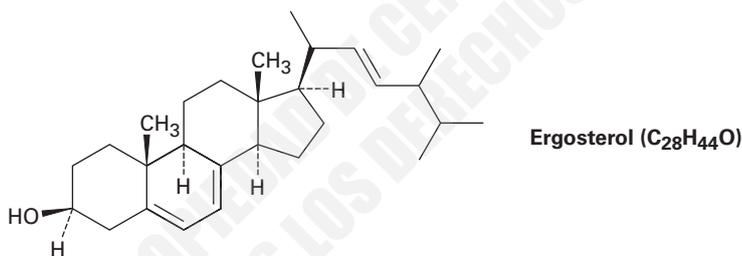


- (a) Proponga las dos estructuras posibles de **A**.
- (b) El hidrocarburo **A** reacciona con anhídrido maleico para producir un aducto de Diels-Alder. ¿Cuál de sus estructuras para **A** es correcta?
- (c) Escriba las reacciones y muestre la materia prima y sus productos.
- 14.60 El adiponitrilo, una materia prima utilizada en la fabricación de nylon, puede prepararse del 1,3-butadieno en tres pasos. ¿Cómo realizaría esta síntesis?

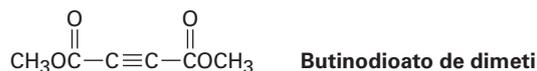


Adiponitrilo

- 14.61 El ergosterol, un precursor de la vitamina D, tiene una  $\lambda_{\text{máx}} = 282 \text{ nm}$  y una absorción molar  $\epsilon = 11,900$ . ¿Cuál es la concentración de ergosterol en una disolución cuya absorbancia  $A = 0.065$  con un longitud de la trayectoria de la muestra  $l = 1.00 \text{ cm}$ ?

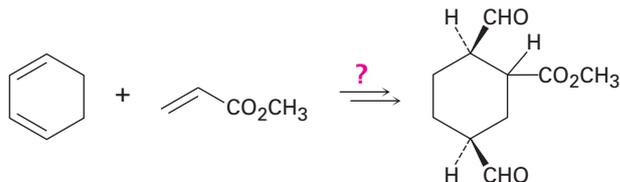


- 14.62 El butinodioato de dimetilo experimenta la reacción de Diels-Alder con (2*E*,4*E*)-hexadieno. Muestre la estructura y la estereoquímica del producto.

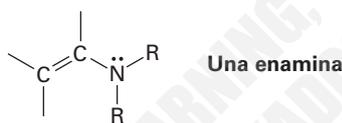


- 14.63 El butinodioato de dimetilo también experimenta una reacción de Diels-Alder con (2*E*,4*Z*)-hexadieno, pero la estereoquímica del producto es diferente a la del isómero (2*E*,4*E*) (problema 14.62). Explique este resultado.

- 14.64 ¿Cómo realizaría la siguiente síntesis (se requiere más de un paso)?  
¿Qué relación estereoquímica entre el grupo  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  unido al anillo del ciclohexano y los grupos  $-\text{CHO}$  produciría su síntesis?



- 14.65 El enlace doble de una enamina (*alqueno + amina*) es mucho más nucleofílico que el enlace doble típico del alqueno. Suponga que el átomo de nitrógeno en una enamina tiene hibridación  $sp^2$ , dibuje una representación del orbital de una enamina y explique por qué el enlace doble es rico en electrones.



- 14.66 El benceno tiene una absorción ultravioleta a una  $\lambda_{\text{máx}} = 204 \text{ nm}$  y la para-toluidina la tiene a una  $\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm}$ . ¿Cómo explicaría esta diferencia?



Benceno  
( $\lambda_{\text{máx}} = 204 \text{ nm}$ )



*p*-Toluidina  
( $\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm}$ )

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 15

**Benceno y aromaticidad**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



orbital molecular como una molécula conjugada cíclica y plana con seis electrones  $\pi$ . De acuerdo con la **regla de Hückel**, para que una molécula sea aromática debe tener  **$4n + 2$  electrones  $\pi$** , donde  $n = 0, 1, 2, 3$ , y así sucesivamente. Las moléculas conjugadas cíclicas y planares con otros números de electrones  $\pi$  son **antiaromáticas**.

También pueden ser aromáticos otros tipos de sustancias además de los compuestos parecidos al benceno; por ejemplo, el anión ciclopentadienilo y el catión cicloheptatrienilo son iones aromáticos. La piridina y la pirimidina son **heterociclos** aromáticos con seis miembros que contiene nitrógeno. El pirrol y el imidazol son heterociclos con cinco miembros que contienen nitrógeno. El naftaleno, la quinolina, el indol y muchos otros son compuestos aromáticos policíclicos.

Los compuestos aromáticos tienen las siguientes características:

- Los compuestos aromáticos son cíclicos, planos y conjugados.
- Los compuestos aromáticos son inusualmente estables; por ejemplo, el benceno tiene un calor de hidrogenación 150 kJ/mol menor de lo que podría esperarse para el trieno cíclico.
- Los compuestos aromáticos reaccionan con los electrófilos para dar productos de sustitución, en los que se retiene la conjugación cíclica, en lugar de productos de adición, en los que se destruye la conjugación.
- Los compuestos aromáticos tienen  $4n + 2$  electrones  $\pi$ , los cuales se deslocalizan sobre el anillo.

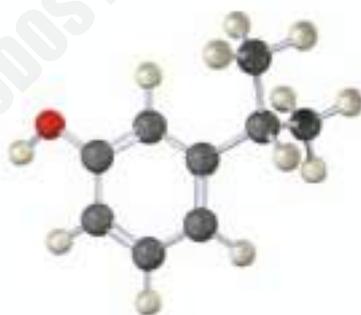
## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 15.1 a 15.12 aparecen dentro del capítulo.)

**15.13** Dé los nombres IUPAC para las siguientes sustancias (rojo = O, azul = N):

(a)



(b)



- 15.14 El ciclodecapentano con todos los enlaces cis es una molécula estable que muestra una sola absorción en su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $5.67 \delta$ . Diga si es aromático y explique su espectro de RMN



- 15.15 El 1,6-metanonaftaleno tiene un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN interesante en el que los ocho hidrógenos alrededor del perímetro absorben en  $6.9$  a  $7.3 \delta$ , mientras que los dos protones  $\text{CH}_2$  absorben en  $-0.5 \delta$ . Diga si es aromático y explique su espectro de RMN.

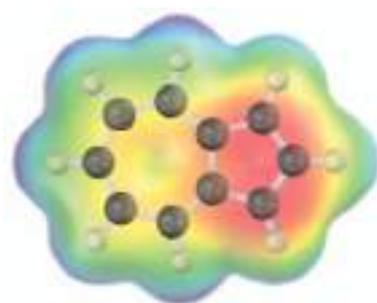


1,6-Metanonaftaleno

- 15.16 El siguiente modelo molecular es de un carbocación. Dibuje dos estructuras resonantes para el carbocación, indicando las posiciones de los dobles enlaces.



- 15.17** El azuleno, un isómero del naftaleno, tiene un momento dipolar notablemente grande para un hidrocarburo ( $\mu$  1.0 D). Explique utilizando estructuras resonantes.

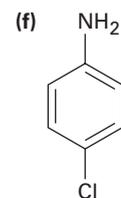
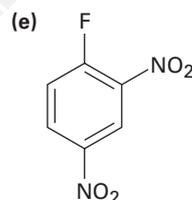
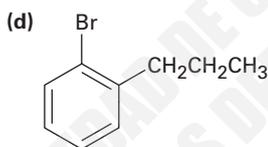
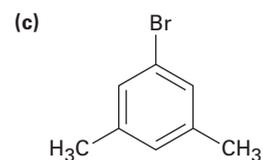
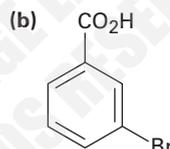
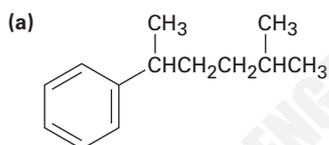


Azuleno

### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Nomenclatura de compuestos aromáticos

- 15.18** Dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos:



- 15.19** Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres:

(a) 3-Metil-1,2-bencenodiamina

(b) 1,3,5-Bencenotriol

(c) 3-Metil-2-fenilhexano

(d) ácido *o*-Aminobenzoico

(e) *m*-Bromofenol

(f) 2,4,6-Trinitrofenol (ácido pícrico)

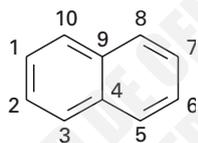
- 15.20** Dibuje y nombre todos los isómeros posibles de los siguientes compuestos:

(a) Dinitrobenzono (b) Bromodimetilbenzono (c) Trinitrofenol

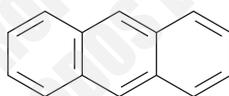
- 15.21 Dibuje y nombre todos los compuestos aromáticos posibles con la fórmula  $C_7H_7Cl$ .
- 15.22 Dibuje y nombre todos los compuestos aromáticos posibles con la fórmula  $C_8H_9Br$ . (Existen 14.)

### Estructura de los compuestos aromáticos

- 15.23 Proponga estructuras para los hidrocarburos aromáticos que coincidan con las siguientes descripciones:
- El  $C_9H_{12}$ ; ofrece un solo producto  $C_9H_{11}Br$  en la sustitución de un hidrógeno en el anillo aromático con bromo
  - El  $C_{10}H_{14}$ ; ofrece un solo producto  $C_{10}H_{13}Cl$  en la sustitución de un hidrógeno en el anillo aromático con cloro
  - El  $C_8H_{10}$ ; ofrece tres productos  $C_8H_9Br$  en la sustitución de un hidrógeno en el anillo aromático con bromo
  - El  $C_{10}H_{14}$ ; ofrece dos productos  $C_{10}H_{13}Cl$  en la sustitución de un hidrógeno en el anillo aromático con cloro
- 15.24 Observe las tres estructuras resonantes del naftaleno mostradas en la sección 15.6 y explique el hecho de que no todos los enlaces carbono-carbono tienen la misma longitud. El enlace C1-C2 es de 136 pm de longitud mientras que el enlace C2-C3 tiene 139 pm de longitud.

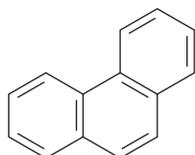


- 15.25 Existen cuatro estructuras resonantes para el antraceno, una de las cuales se muestra.



Antraceno

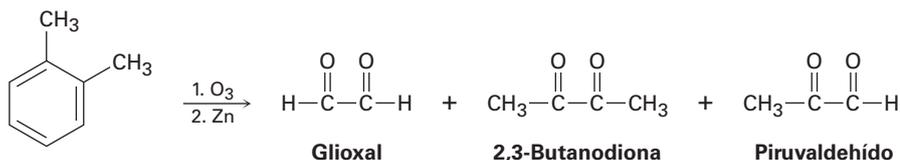
- 15.26 Existen cinco estructuras resonantes para el fenantreno, una de las cuales se muestra.



Fenantreno

- 15.27 Observe las cinco estructuras resonantes para el fenantreno (problema 15.26) y pronostique cuál de sus enlaces carbono-carbono es el más corto.

- 15.28** En 1932, A. A. Levine y A. G. Cole estudiaron la ozonólisis del *o*-xileno y aislaron tres productos: glioxal, 2,3-butanodiona y pirivaldehído:



¿En qué relación esperaría que se formen los tres productos si el *o*-xileno es un híbrido de resonancia de dos estructuras? La relación real encontrada fue 3 partes de glioxal, 1 parte de 2,3-butanodiona y 2 partes de pirivaldehído. ¿Qué conclusión puede obtener acerca de la estructura del *o*-xileno?

### Aromaticidad y la regla de Hückel

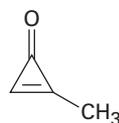
- 15.29** El 3-clorociclopropeno, al ser tratado con  $\text{AgBF}_4$ , da un precipitado de  $\text{AgCl}$  y una disolución estable de un producto que muestra una sola absorción de  $^1\text{H-RMN}$  en  $11.04 \delta$ . ¿Cuál es la estructura probable del producto y cuál es la relación con la regla de Hückel?



- 15.30** Dibuje un diagrama de energía para los tres orbitales moleculares del sistema del ciclopropenilo ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ). ¿Cómo están ocupados esos tres orbitales moleculares en el anión, en el catión y en el radical ciclopropenilo? ¿Cuál de las tres sustancias es aromática de acuerdo con la regla de Hückel?
- 15.31** La ciclopropanona es altamente reactiva debido a su gran cantidad de tensión angular, pero la metilciclopropanona, aunque presenta un mayor nivel de tensión que la ciclopropanona, es sin embargo bastante estable y puede destilarse. Explique tomando en cuenta la polaridad del grupo carbonilo.

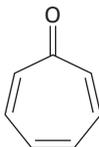


**Ciclopropanona**

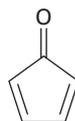


**Metilciclopropanona**

- 15.32** La cicloheptatrienona es estable, pero la ciclopentadienona es tan reactiva que no puede aislarse. Explique tomando en cuenta la polaridad del grupo carbonilo.

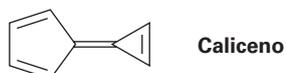


**Cicloheptatrienona**



**Ciclopentadienona**

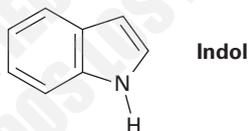
- 15.33 ¿Cuál esperaría que sea más estable, el radical ciclononatetraenilo, el catión o el anión?
- 15.34 ¿Cómo podría convertir al 1,3,5,7-ciclononatetraeno en una sustancia aromática?
- 15.35 El caliceno, como el azuleno (problema 15.17), tiene un momento dipolar inusualmente grande para un hidrocarburo. Explique utilizando estructuras resonantes.



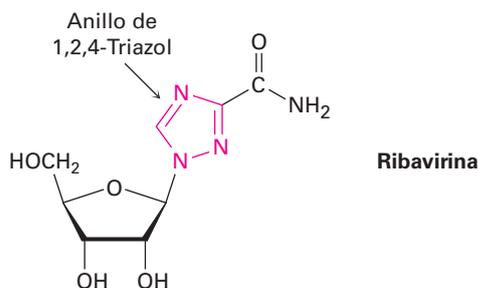
- 15.36 El pentaleno es una molécula muy elusiva que se ha aislado sólo a la temperatura del nitrógeno líquido. Sin embargo, el dianión pentaleno es bien conocido y bastante estable. Explique este comportamiento.



- 15.37 El indol es un heterociclo aromático que tiene un anillo de benceno fusionado con un anillo de pirrol. Dibuje una imagen de los orbitales del indol.
- (a) ¿Cuántos electrones  $\pi$  tiene el indol?
- (b) ¿Cuál es la relación electrónica del indol con el naftaleno?



- 15.38 La ribavirina, un agente antiviral utilizado contra la hepatitis C y la neumonía viral, contiene un anillo de 1,2,4-triazol. ¿Por qué el anillo es aromático?

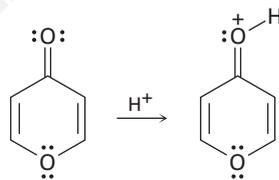


### Espectroscopía

- 15.39** El compuesto **A**,  $C_8H_{10}$ , genera tres productos de sustitución,  $C_8H_9Br$ , en la reacción con  $Br_2$ . Proponga dos estructuras posibles para **A**. El espectro  $^1H$ -RMN de **A** muestra un multiplete complejo de cuatro protones en  $7.0 \delta$  y un singlete de seis protones en  $2.30 \delta$ . ¿Cuál es la estructura de **A**?
- 15.40** ¿Cuál es la estructura de un hidrocarburo que tiene  $M^+ = 120$  en su espectro de masas y tiene el siguiente espectro de  $^1H$ -RMN?  
 $7.25 \delta$  (5 H, singlete ancho);  $2.90 \delta$  (1 H, septeto,  $J = 7$  Hz);  $1.22 \delta$  (6 H, doblete,  $J = 7$  Hz)
- 15.41** Proponga estructuras para los compuestos que se ajusten a las siguientes descripciones:
- (a)  $C_{10}H_{14}$   
 $^1H$ -RMN:  $7.18 \delta$  (4 H, singlete ancho);  $2.70 \delta$  (4 H, cuarteto,  $J = 7$  Hz);  $1.20 \delta$  (6 H, triplete,  $J = 7$  Hz) IR:  $745 \text{ cm}^{-1}$
- (b)  $C_{10}H_{14}$   
 $^1H$ -RMN:  $7.0 \delta$  (4 H, singlete ancho);  $2.85 \delta$  (1 H, septeto,  $J = 8$  Hz);  $2.28 \delta$  (3 H, singlete);  $1.20 \delta$  (6 H, doblete,  $J = 8$  Hz) IR:  $825 \text{ cm}^{-1}$

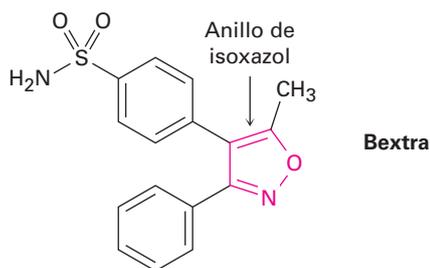
### Problemas generales

- 15.42** En la reacción con ácido, la 4-pirona se protona en el oxígeno del grupo carbonilo para dar un producto catiónico estable. Utilizando estructuras resonantes y la regla de Hückel  $4n + 2$ , explique por qué es tan estable el producto protonado.



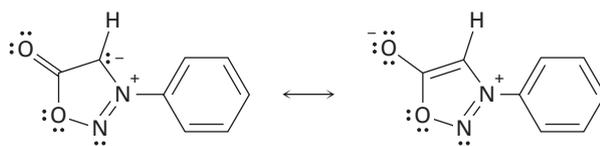
4-Pirona

- 15.43** Bextra, un inhibidor de la COX-2 utilizado en el tratamiento de la artritis, contiene un anillo de isoxazol. ¿Por qué el anillo es aromático?



Bextra

- 15.44 La N-fenilsidnona, nombrada así debido a que primero se estudió en la Universidad de Sidney, Australia, se comporta como una molécula aromática típica. Explique utilizando la regla de Hückel  $4n + 2$ .



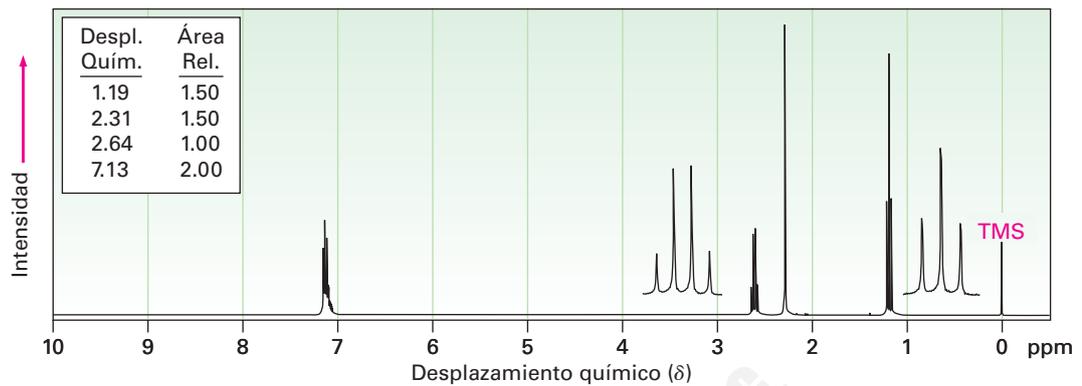
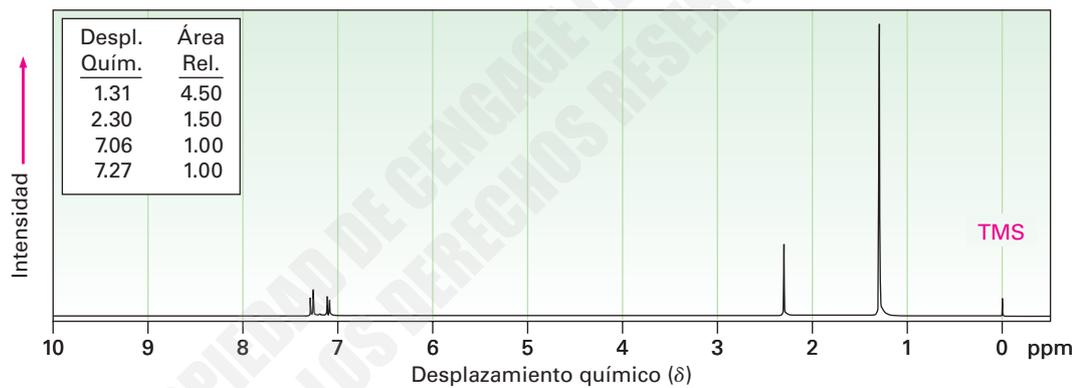
N-Fenilsidnona

- 15.45 Muestre los niveles relativos de la energía de los siete orbitales moleculares  $\pi$  del sistema cicloheptatrienilo. Diga cuáles de los siete orbitales se llenan en el catión, el radical y el anión, y explique el por qué de la aromaticidad del catión cicloheptatrienilo.
- 15.46 El 1-fenil-2-buteno tiene una absorción ultravioleta a una  $\lambda_{\max} = 208 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8000$ ). En el tratamiento con una pequeña cantidad de ácido fuerte ocurre una isomerización y se forma una sustancia nueva con una  $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 15,800$ ). Proponga una estructura para este isómero y sugiera un mecanismo para su formación.
- 15.47 Proponga estructuras para los compuestos aromáticos que tengan los siguientes espectros de  $^1\text{H-RMN}$ :

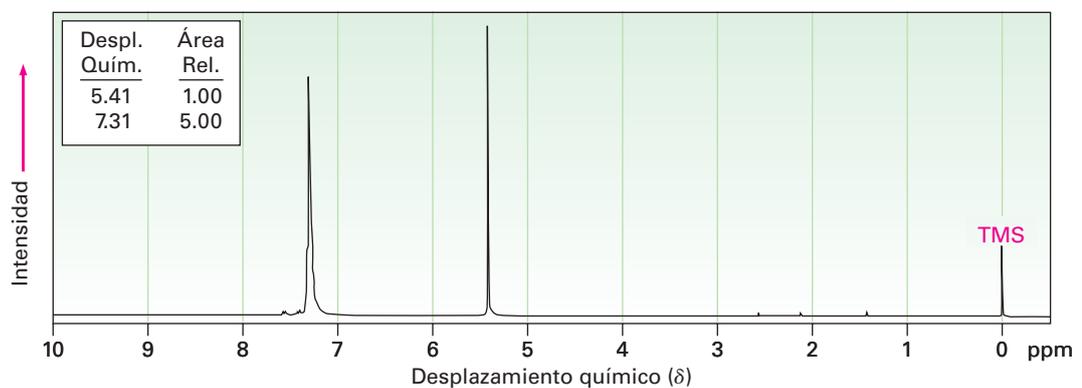
(a)  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$

IR:  $820 \text{ cm}^{-1}$



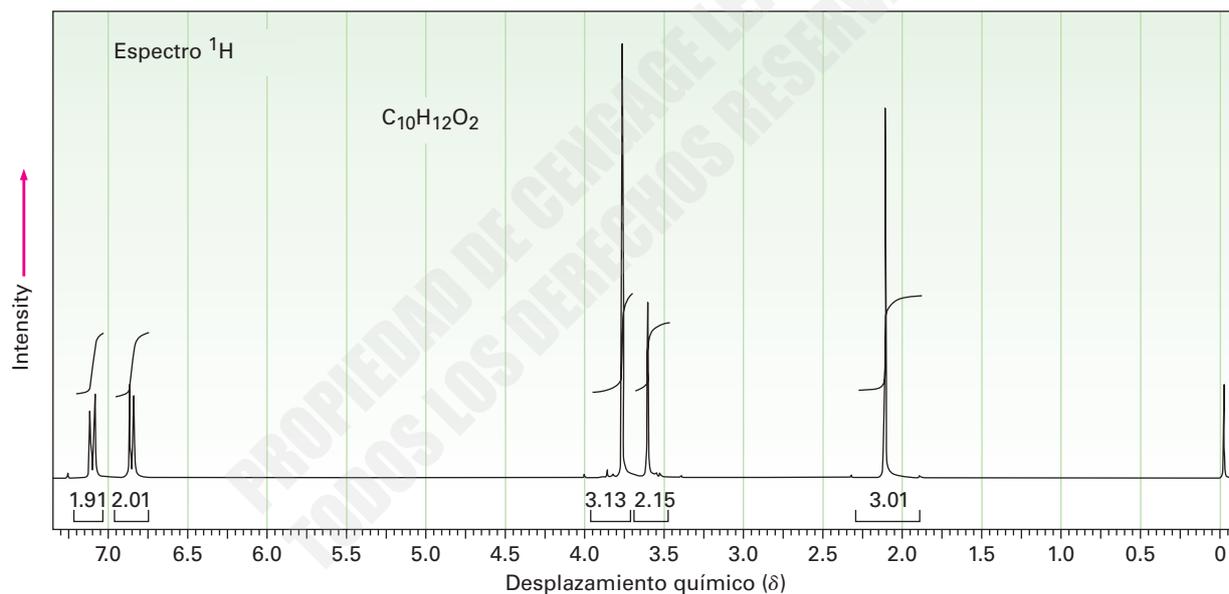
(b)  $C_9H_{12}$ IR:  $750\text{ cm}^{-1}$ (c)  $C_{11}H_{16}$ IR:  $820\text{ cm}^{-1}$ 

15.48 Proponga una estructura para una molécula  $C_{14}H_{12}$  que tiene el siguiente espectro de  $^1H$ -RMN y tiene absorciones IR en  $700$ ,  $740$  y  $890\text{ cm}^{-1}$ :



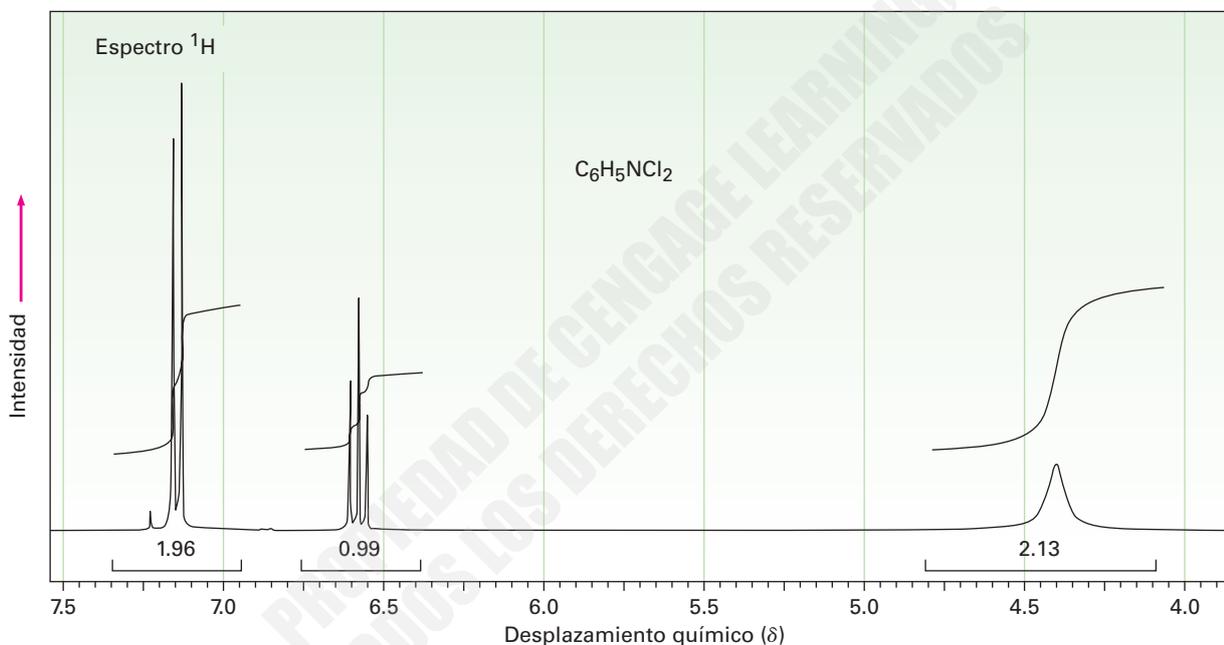
- 15.49** A continuación se muestra el espectro de protones de una RMN de un compuesto cuya fórmula es  $C_{10}H_{12}O_2$ . El espectro infrarrojo presenta una banda fuerte a  $1711\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados normales del espectro  $^{13}C$ -RMN se tabulan junto con la información de DEPT-135 y DEPT-90. Dibuje la estructura de este compuesto.

Carbono normal	DEPT-135	DEPT-90
29 ppm	Positivo	Sin pico
50	Negativo	Sin pico
55	Positivo	Sin pico
114	Positivo	Positivo
126	Sin pico	Sin pico
130	Positivo	Positivo
159	Sin pico	Sin pico
207	Sin pico	Sin pico



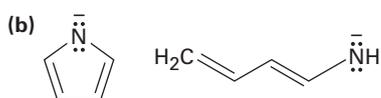
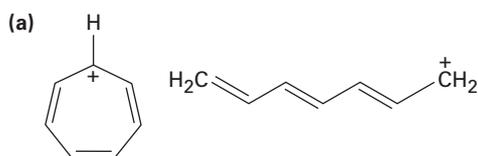
- 15.50** El espectro de RMN de protón de un compuesto de fórmula  $C_6H_5Cl_2$  se muestra abajo. Además se muestran los datos tabulados de los resultados experimentales obtenidos de los espectros de  $^{13}C$  y DEPT. El espectro infrarrojo muestra dos picos en los puntos  $3432$  y  $3313\text{ cm}^{-1}$ , así como una serie de picos medianos entre los  $1618$  y  $1466\text{ cm}^{-1}$ . Dibuje la estructura de este compuesto.

Carbono normal	DEPT-135	DEPT-90
118.0 ppm	Positivo	Positivo
119.5	Sin pico	Sin pico
128.0	Positivo	Positivo
140.0	Sin pico	Sin pico

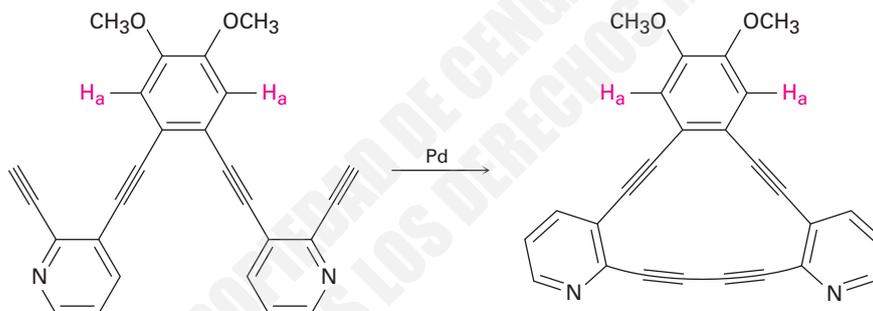


- 15.51** Las reacciones de sustitución aromática ocurren por la adición de un electrófilo como el  $Br^+$  al anillo aromático para producir un carbocatión alílico intermediario, seguida por la pérdida de  $H^+$ . Muestre la estructura del intermediario formado por la reacción del benceno con  $Br^+$ .

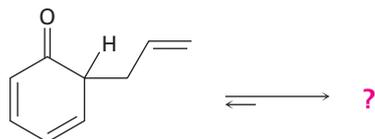
- 15.52** La reacción de sustitución del tolueno con  $\text{Br}_2$  puede, en principio, conducir a la formación de tres productos isoméricos del bromotolueno; sin embargo, en la práctica sólo se forman en cantidades sustanciales el *o* y el *p*-bromotolueno, pero no se forma el isómero meta. Dibuje las estructuras de los tres carbocationes intermedios posibles (problema 15.51) y explique por qué los productos orto y para predominan sobre el meta.
- 15.53** Considere los siguientes aniones aromáticos, así como sus contrapartes lineales. Dibuje las formas resonantes de cada una. ¿Qué patrón emerge?



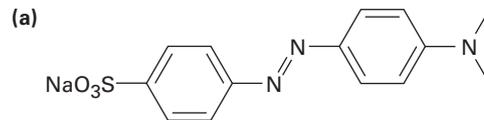
- 15.54** En la siguiente reacción, el desplazamiento químico del  $\text{H}_a$  es desplazado a campo bajo de 6.98 ppm a 7.30 ppm. Sugiera una respuesta para este comportamiento.



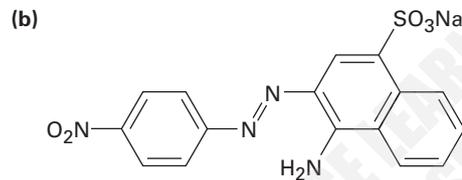
- 15.55** El siguiente compuesto es el producto inicialmente formado en un arreglo de Claisen (Sección 18-4). Este producto no se encuentra aislado, pero se tautomeriza a su forma enólica. Proporcione la estructura del enol y una explicación de por qué el equilibrio favorece al tautómero enólico.



- 15.56** Los tintes azoicos son una fuente importante de colorantes artificiales en la industria textil y alimenticia. Parte de la razón de su intensa coloración es la conjugación de un grupo donador de electrones a través del puente diazo ( $-N=N-$ ) a un grupo aceptor de electrones al otro lado del mismo. Dibuje la forma resonante de cada uno de los siguientes tintes azoicos, de manera que se explique cómo se relaciona el grupo donador de electrones con el grupo aceptor al otro lado del puente diazo. Utilice flechas curvas para demostrar la reorganización de los electrones.



**Naranja de metilo**



**C.I. Acid Red 74**

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 16

Química del benceno:  
sustitución electrofílica  
aromática

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



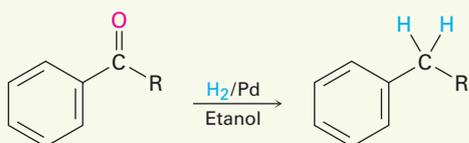
Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## 6. Hidrogenación catalítica del anillo aromático (sección 16.9)



## 7. Reducción de las aril alquil cetonas (sección 16.9)



## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 16.1 a 16.23 aparecen dentro del capítulo.)

**16.24** Dibuje el producto de la reacción de cada una de las siguientes sustancias con (1)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$  y (2)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

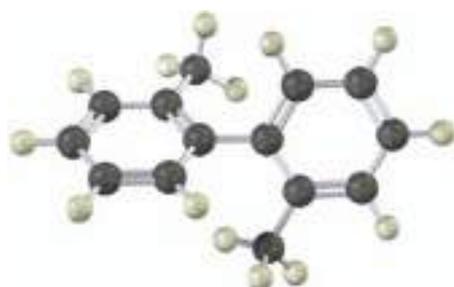
(a)



(b)



**16.25** El siguiente modelo molecular de un bifenilo sustituido con dimetil representa la conformación de menor energía de la molécula. ¿Por qué los dos anillos de benceno están inclinados en un ángulo de  $63^\circ$  uno respecto del otro en lugar de estar en el mismo plano, de modo que sus orbitales  $p$  pueden superponerse? ¿Por qué no rotan por completo alrededor del enlace sencillo que une los dos anillos?



- 16.26 ¿Cómo sintetizaría el siguiente compuesto empezando a partir del benceno? Es necesario más de un paso.



- 16.27 El siguiente compuesto no puede sintetizarse utilizando los métodos discutidos en este capítulo ¿Por qué no?

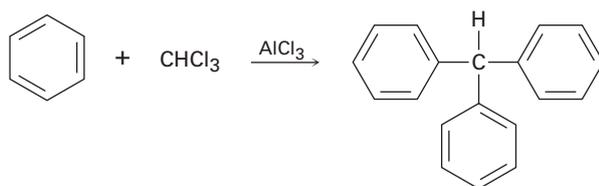


## PROBLEMAS DE MECANISMOS

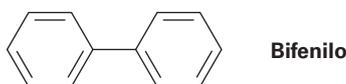
### Mecanismos de sustitución electrofílica

- 16.28 La yodación aromática puede realizarse con un número de reactivos incluyendo el monocloruro de yodo, ICl. ¿Cuál es la dirección de la polarización del ICl? Proponga un mecanismo para la yodación de un anillo aromático con ICl.
- 16.29 La sulfonación de un anillo aromático con  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es reversible. Esto es, el calentamiento del ácido bencensulfónico con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  produce benceno. Muestre el mecanismo de la reacción de desulfonación. ¿Cuál es el electrófilo?
- 16.30 El carbocatión electrofílico en la reacción de Friedel-Crafts puede generarse de maneras distintas a la reacción de un cloruro de alquilo con  $\text{AlCl}_3$ ; por ejemplo, la reacción de benceno con 2-metilpropeno en la presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  produce *ter*-butilbenceno. Proponga un mecanismo para esta reacción.
- 16.31 El grupo *N,N,N*-trimetilamonio,  $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ , es uno de los pocos grupos que es un desactivador orientador meta aunque no tiene efecto de resonancia por atracción de electrones. Explique este hecho.
- 16.32 El grupo nitroso,  $-\text{N}=\text{O}$ , es uno de los pocos no halógenos que es un desactivador orientador orto y para. Explique y dibuje las estructuras resonantes de los carbocationes intermedios en la reacción electrofílica orto, meta y para en el nitrosobenceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$ .

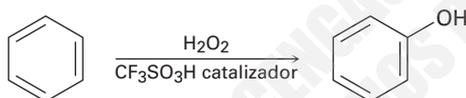
- 16.33 El trifenilmetano puede prepararse por la reacción de benceno y cloroformo en presencia de  $\text{AlCl}_3$ . Proponga un mecanismo para la reacción.



- 16.34 Utilizando las estructuras de resonancia de los intermediarios, explique por qué la bromación del bifenilo se produce en las posiciones orto y para en lugar de la posición meta.

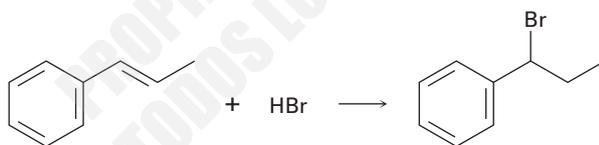


- 16.35 El benceno y los bencenos sustituidos con alquilo pueden hidroxilarse por reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de un catalizador ácido. ¿Cuál es la estructura del electrófilo reactivo? Proponga un mecanismo para la reacción.

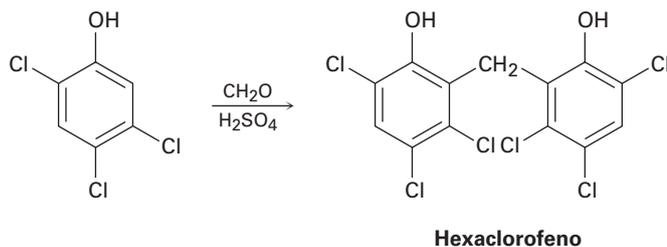


### Mecanismos adicionales de práctica

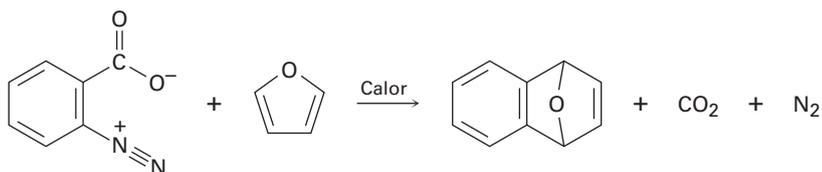
- 16.36 La adición de  $\text{HBr}$  al 1-fenilpropeno únicamente produce (1-bromopropil)benceno. Proponga un mecanismo para la reacción y explique por qué no se produce ninguno de los otros regioisómeros.



- 16.37 El hexaclorofeno, una sustancia utilizada en la fabricación de jabones germicidas, se prepara por la reacción del 2,4,5-triclorofenol con formaldehído en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Proponga un mecanismo para la reacción.

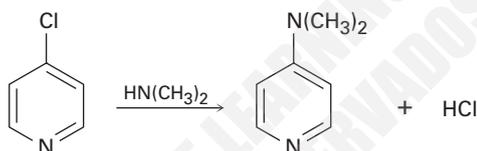


- 16.38** El carboxilato de bencendiazonio se descompone cuando se calienta para producir  $N_2$ ,  $CO_2$  y una sustancia reactiva que no puede aislarse. Cuando el carboxilato de bencendiazonio se calienta en presencia de furano, se observa la siguiente reacción:

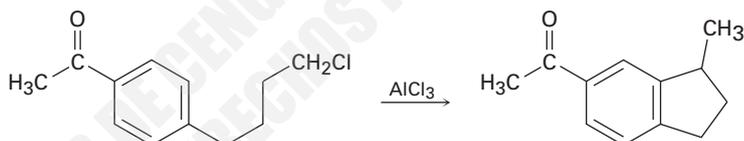


¿Qué intermediario está involucrado en esta reacción? Proponga un mecanismo para su formación.

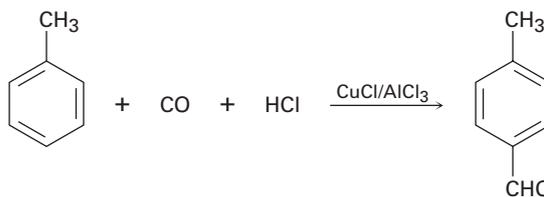
- 16.39** La 4-cloropiridina experimenta una reacción con la dimetilamina para producir 4-dimetilaminopiridina. Proponga un mecanismo para la reacción.



- 16.40** Proponga un mecanismo que explique la siguiente reacción:

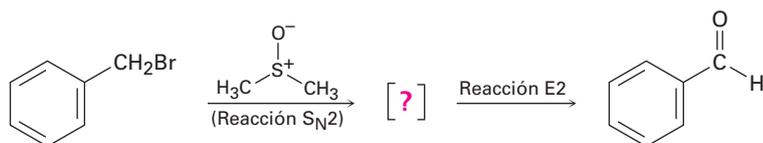


- 16.41** En la *reacción de Gatterman-Koch*, se introduce un grupo formilo ( $-CHO$ ) directamente en el anillo de benceno; por ejemplo, la reacción del tolueno con  $CO$  y  $HCl$  en presencia de una mezcla de  $CuCl/AlCl_3$  da *p*-metilbenzaldehído. Proponga un mecanismo.

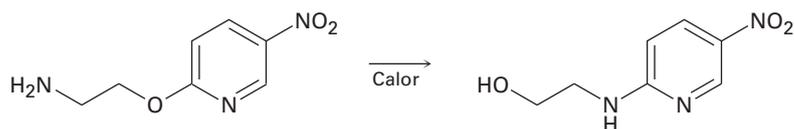


- 16.42** El tratamiento del *p-ter*-butilfenol con un ácido fuerte como el  $H_2SO_4$  produce fenol y 2-metilpropeno. Proponga un mecanismo.

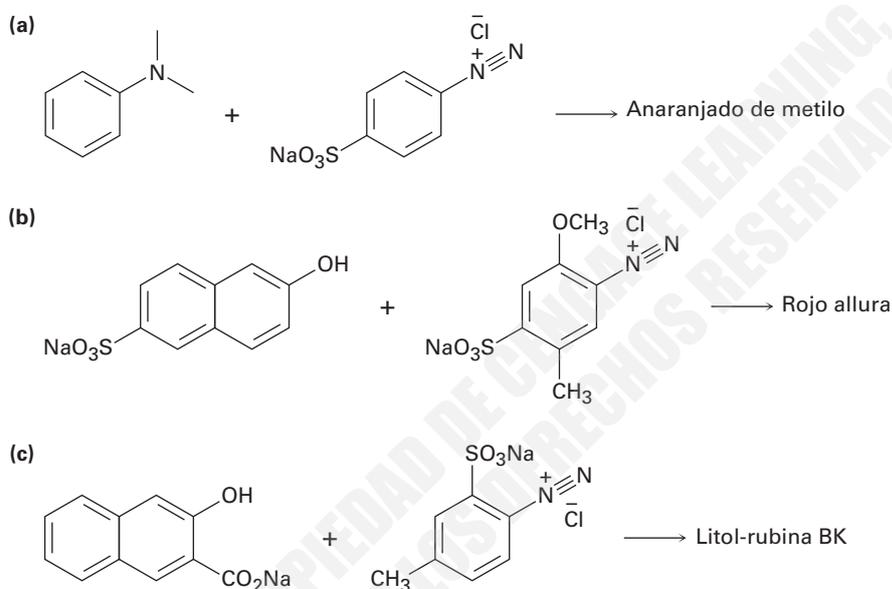
- 16.43** El bromuro de bencilo se convierte en benzaldehído al calentarlo en sulfóxido de dimetilo. Proponga una estructura para el intermediario y muestre los mecanismos de los dos pasos en la reacción.



16.44 Proponga un mecanismo para el siguiente *reacomodo de Smiles*.



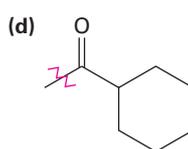
16.45 Gracias a su conjugación, los colorantes azoicos son compuestos altamente coloreados, lo que los convierte en una fuente principal de color artificial para textiles y alimentos. Los colorantes azoicos se producen gracias a la reacción de las sales de arildiazonio con un segundo compuesto aromático. En el producto, los anillos aromáticos se unen mediante puentes diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). A partir de los reactivos presentados, proponga una estructura para cada colorantes azoicos y dibuje el mecanismo de desplazamiento de electrones.



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Reactividad y Orientación de Sustituciones Electrofílicas

16.46 Identifique cada uno de los siguientes grupos como un activador o un desactivador y como un orientador *o*, *p* o un orientador *m*.



16.47 Prediga el (los) producto(s) principal(es) de la nitración de las siguiente sustancias. ¿Cuáles reaccionan más rápido que el benceno y cuáles más lento?

(a) Bromobenceno

(b) Benzonitrilo

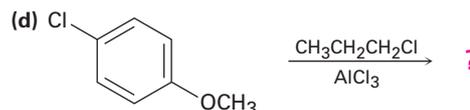
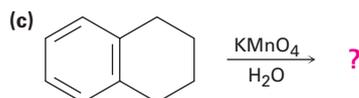
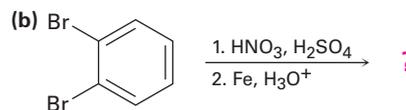
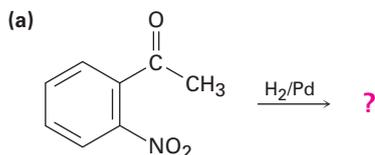
(c) Ácido benzoico

(d) Nitrobenceno

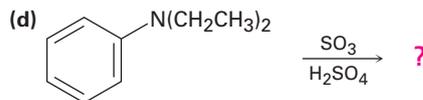
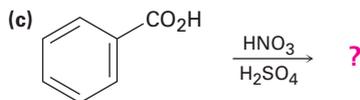
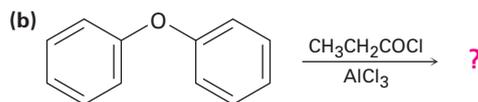
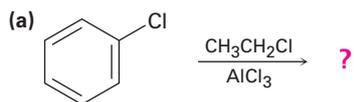
(e) Ácido bencensulfónico

(f) Metoxibenceno

- 16.48** Clasifique los compuestos en cada grupo de acuerdo con su reactividad frente a la sustitución electrofílica.
- (a) Clorobenceno, *o*-diclorobenceno, benceno  
 (b) *p*-Bromonitrobenceno, nitrobenceno, fenol  
 (c) Fluorobenceno, benzaldehído, *o*-xileno  
 (d) Benzonitrilo, *p*-metilbenzonitrilo, *p*-metoxibenzonitrilo
- 16.49** Prediga los productos de monoalquilación principales que esperaría obtener de la reacción de las siguientes sustancias con clorometano y  $\text{AlCl}_3$ :
- (a) Bromobenceno (b) *m*-Bromofenol  
 (c) *p*-Cloroanilina (d) 2,4-Dicloronitrobenceno  
 (e) 2,4-Diclorofenol (f) Ácido benzoico  
 (g) Ácido *p*-Metilbencensulfónico (h) 2,4-Dibromotolueno
- 16.50** Nombre y dibuje el (los) producto(s) principal(es) de la cloración de los siguientes compuestos:
- (a) *m*-Nitrofenol (b) *o*-Xileno  
 (c) Ácido *p*-nitrobenzoico (d) Ácido *p*-bromobencensulfónico
- 16.51** Prediga el (los) producto(s) principal(es) que obtendría de la sulfonación de los siguientes compuestos:
- (a) Fluorobenceno (b) *m*-Bromofenol  
 (c) *m*-Diclorobenceno (d) 2,4-Dibromofenol
- 16.52** Clasifique los siguientes compuestos aromáticos en el orden esperado de su reactividad frente a la alquilación de Friedel-Crafts. ¿Cuáles compuestos no son reactivos?
- (a) Bromobenceno (b) Tolueno (c) Fenol  
 (d) Anilina (e) Nitrobenceno (f) *p*-Bromotolueno
- 16.53** ¿Qué producto(s) esperaría obtener de las siguientes reacciones?



16.54 Prediga el (los) producto(s) principal(es) de las siguientes reacciones:



### Síntesis orgánica

16.55 ¿Cómo sintetizaría las siguientes sustancias a partir del benceno o del fenol? Suponga que pueden separarse los productos de sustitución orto y para.

(a) Ácido *o*-bromobenzoico (b) *p*-Metoxitolueno

(c) Ácido 2,4,6-trinitrobenzoico (d) *m*-Bromoanilina

16.56 Comenzando con el benceno como su única fuente de compuestos aromáticos, ¿cómo sintetizaría las siguientes sustancias? Suponga que si es necesario puede separar los isómeros orto y para.

(a) *p*-Cloroacetofenona

(b) *m*-Bromonitrobenzenceno

(c) Ácido *o*-bromobencensulfónico

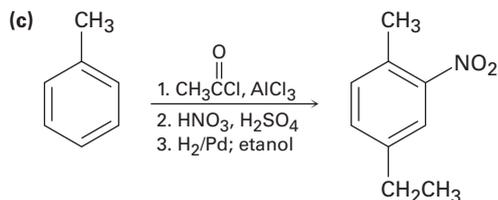
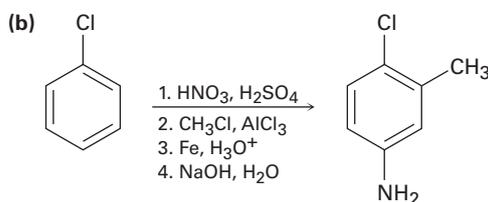
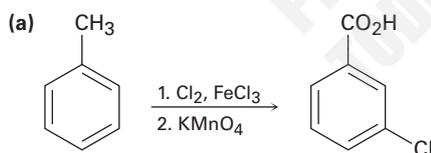
(d) Ácido *m*-clorobencensulfónico

16.57 Comenzando con benceno o con tolueno, ¿cómo sintetizaría las siguientes sustancias? Suponga que pueden separarse los isómeros orto y para.

(a) 2-Bromo-4-nitrotolueno (b) 1,3,5-Trinitrobenzenceno

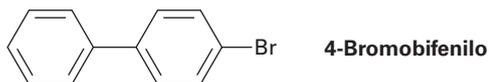
(c) 2,4,6-Tribromoanilina (d) *m*-Ácido fluorobenzoico

16.58 Como están escritas, las siguientes síntesis tienen errores. ¿Qué hay de incorrecto en cada una?

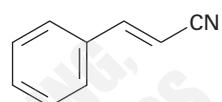
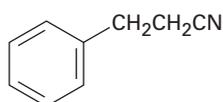


**Problemas generales**

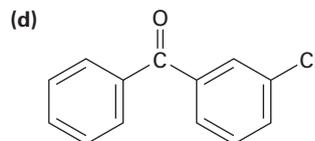
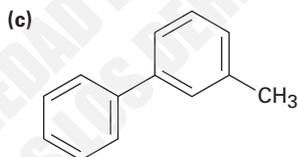
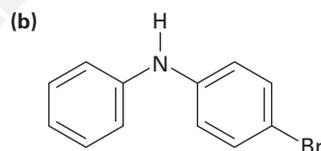
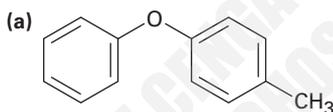
- 16.59 ¿En qué posición y en qué anillo esperaría que ocurra la nitración del 4-bromobifenilo? Explique, utilizando estructuras resonantes de los intermediarios potenciales.



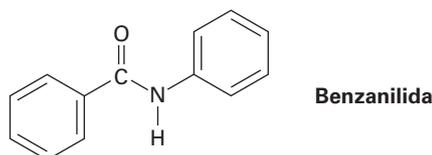
- 16.60 La sustitución electrofílica en el 3-fenilpropanonitrilo ocurre en las posiciones orto y para, pero la reacción con 3-fenilpropenonitrilo ocurre en la posición meta. Explique, utilizando estructuras resonantes de los intermediarios.



- 16.61 ¿En qué posición y en qué anillo esperaría que experimenten la sustitución electrofílica las siguientes sustancias?

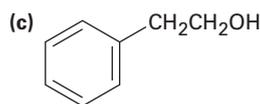
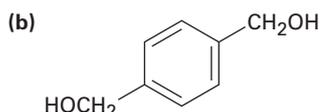
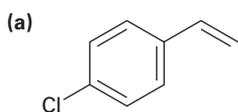


- 16.62 ¿En qué posición y en qué anillo esperaría que ocurra la bromación de la benzanilida? Explique dibujando las estructuras de resonancia de los intermediarios.

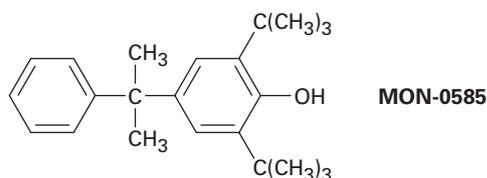


- 16.63 ¿Esperaría que la reacción de Friedel-Crafts del benceno con (*R*)-2-clorobutano genere un producto ópticamente activo o uno racémico? Explique su razonamiento.

16.64 ¿Cómo sintetizaría las siguientes sustancias a partir del benceno?

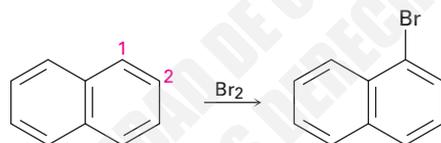


16.65 El compuesto MON-0585 es un larvicida biodegradable no tóxico que es altamente selectivo contra la larva del mosquito. Diseñe una síntesis del MON-0585 utilizando benceno o fenol como fuente de los anillos aromáticos.

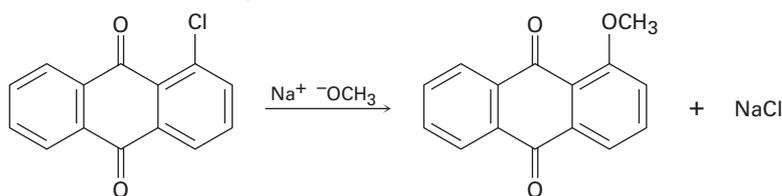


16.66 El ácido fenilborónico,  $C_6H_5B(OH)_2$ , se nitra para dar 15% del producto de sustitución orto y 85% del meta. Explique el efecto orientador meta del grupo  $-B(OH)_2$ .

16.67 Dibuje estructuras de resonancia de los carbocationes intermedios en la bromación del naftaleno y explique el hecho de que el naftaleno experimenta la sustitución electrofílica en C1 en vez de en C2.



16.68 Proponga un mecanismo para la reacción de la 1-cloroantraquinona con el ion metóxido para dar el producto de sustitución 1-metoxiantraquinona. Utilice flechas curvas para mostrar el flujo electrónico en cada paso.

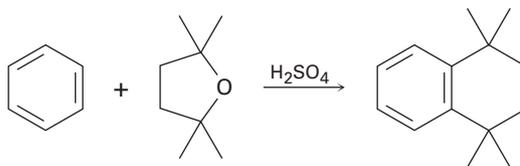


1-Cloroantraquinona

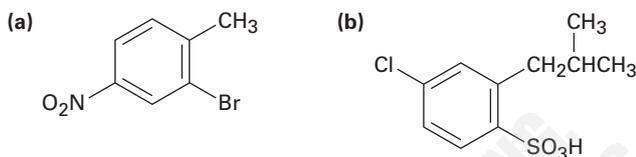
1-Metoxiantraquinona

16.69 El *p*-bromotolueno reacciona con el amiduro de potasio para dar una mezcla de *m* y *p*-metilanilina. Explique este resultado.

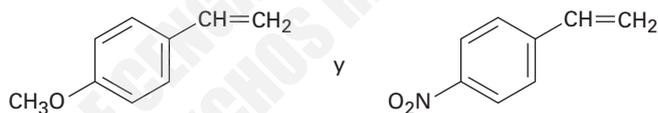
- 16.70 Proponga un mecanismo que explique la reacción del benceno con 2,2,5,5-tetrametiltetrahydrofurano.



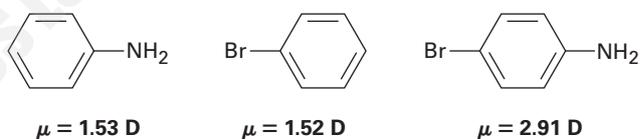
- 16.71 ¿Cómo sintetizaría los siguientes compuestos a partir del benceno? Suponga que pueden separarse los isómeros orto y para.



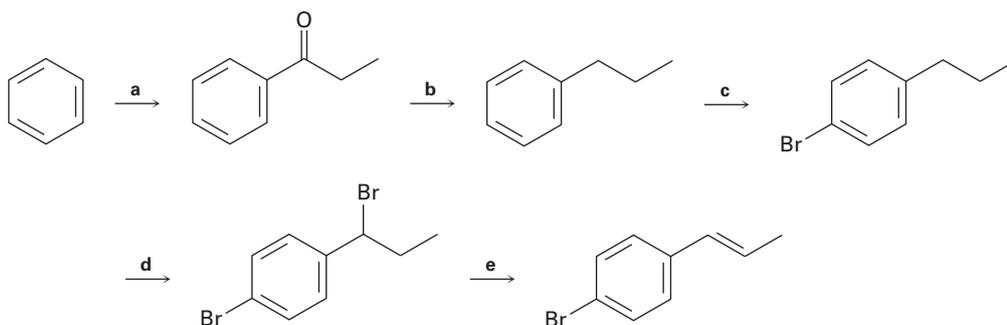
- 16.72 Usted conoce el mecanismo de la adición de HBr a los alquenos y conoce los efectos de muchos grupos sustituyentes en la sustitución aromática. Utilice este conocimiento para predecir cuál de los siguientes dos alquenos reacciona más rápido con HBr. Explique su respuesta dibujando estructuras de resonancia de los carbocationes intermedios.



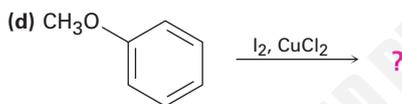
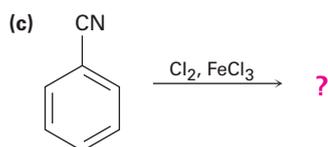
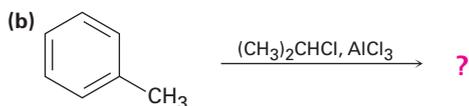
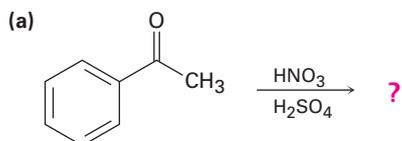
- 16.73 Utilice su conocimiento de los efectos orientadores, junto con la siguiente información, para deducir las direcciones de los momentos dipolares en la anilina y en el bromobenceno.



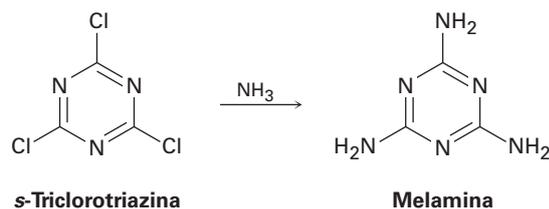
- 16.74 Identifique los reactivos representados por las letras a–e en el siguiente esquema:



- 16.75** Los fenoles (ArOH) son relativamente ácidos, y la presencia de un grupo sustituyente en el anillo aromático tiene un gran efecto; por ejemplo, el  $pK_a$  del fenol no sustituido es de 9.89, mientras que el del *p*-nitrofenol es de 7.15. Dibuje las estructuras de resonancia de los aniones fenóxido correspondientes y explique los datos.
- 16.76** ¿Esperaría que el *p*-metilfenol sea más ácido o menos ácido que el fenol no sustituido? Explique. (Véase el problema 16.75.)
- 16.77** Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones. En cada caso dibuje las formas resonantes de los intermediarios para explicar la regioquímica observada.



- 16.78** La melamina, utilizada como un retardante de incendios, y componente de la superficie de los pizarrones blanco, puede ser preparada a partir de la *s*-triclorotriazina a través de una serie de reacciones de  $S_NAr$  con el amoníaco. La primera sustitución se lleva a cabo a temperatura ambiente. La segunda sustitución toma lugar cerca de los  $100^\circ\text{C}$ , y la tercera sustitución requiere de una temperatura y presión más elevadas. Explique esta reacción.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 17

## Alcoholes y fenoles

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

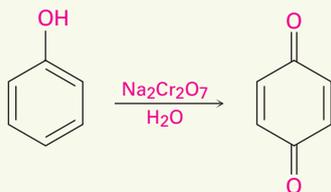
PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## 3. Oxidación de fenoles a quinonas (sección 17.10)

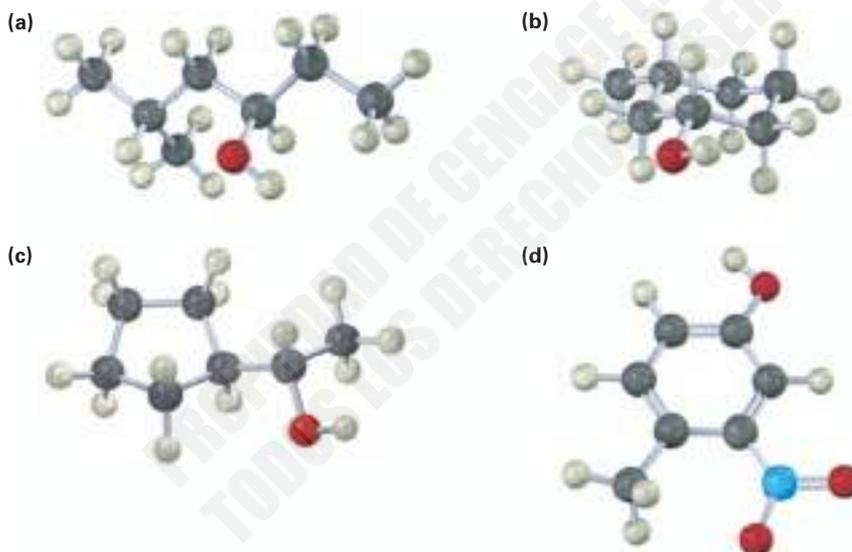


## EJERCICIOS

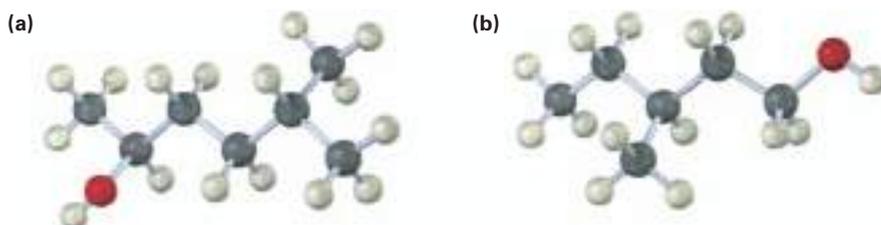
## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 17.1 a 17.19 aparecen dentro del capítulo.)

**17.20** Dé los nombres de la IUPAC para los compuestos siguientes:



**17.21** Dibuje las estructuras del (de los) compuesto(s) carbonílico(s) que podrían prepararse a partir de cada uno de los siguientes alcoholes y muestre los productos que obtendría por el tratamiento de cada alcohol con (1) Na metálico, (2)  $\text{SOCl}_2$  y (3) periodinano Dess–Martin.



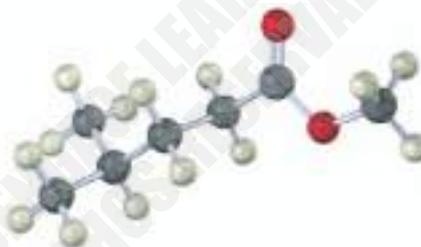
17.22 Prediga el producto de la reacción de la siguiente sustancia (café rojizo = Br) con:

- (a)  $\text{PBr}_3$  (b) acuoso  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c)  $\text{SOCl}_2$   
 (d) Periodinano Dess-Martin (e)  $\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$

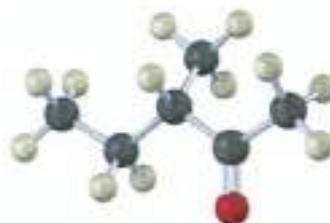


17.23 Prediga el producto de la reacción de la siguiente sustancia con:

- (a)  $\text{NaBH}_4$ ; después  $\text{H}_3\text{O}^+$  (b)  $\text{LiAlH}_4$ ; después  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 (c) 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ ; después  $\text{H}_3\text{O}^+$

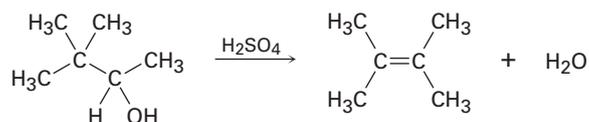


17.24 Nombre y asigne estereoquímica *R* o *S* al(a) producto(s) que obtendría por la reacción de la siguiente sustancia con bromuro de etilmagnesio. ¿El producto es quiral? ¿Es ópticamente activo? Explique su respuesta.



### PROBLEMAS DE MECANISMOS

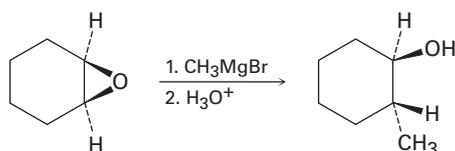
17.25 La evidencia para los carbocationes intermediarios en la deshidratación de alcoholes catalizada por ácido proviene de la observación de que en algunas ocasiones ocurren rearrreglos. Proponga un mecanismo que explique la formación del 2,3-dimetil-2-buteno a partir del 3,3-dimetil-2-butanol.



- 17.26 La deshidratación catalizada por ácido del 2,2-dimetilciclohexanol produce una mezcla de 1,2-dimetilciclohexeno e isopropilidenciclopentano. Proponga un mecanismo que explique la formación de ambos productos.



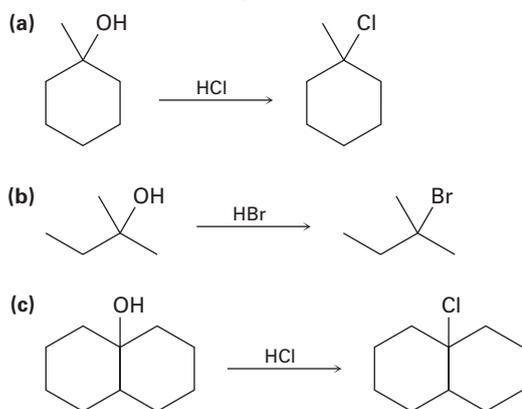
- 17.27 Los epóxidos reaccionan con reactivos de Grignard para producir alcoholes. Proponga un mecanismo.



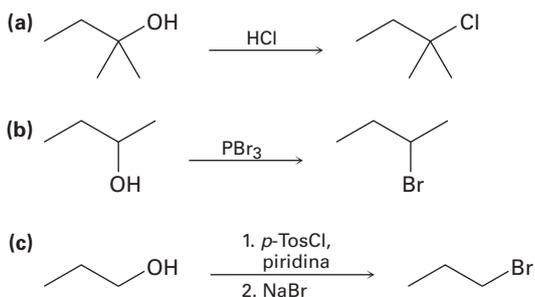
- 17.28 El tratamiento del siguiente epóxido con ácido acuoso produce un carbocatión intermediario que reacciona con agua para dar un diol como producto. Muestre la estructura del carbocatión y proponga un mecanismo para el segundo paso.



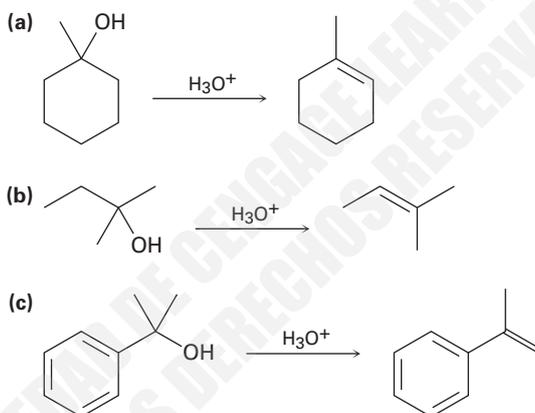
- 17.29 La reducción de la 2-butanona con  $\text{NaBH}_4$  produce 2-butanol. ¿El producto es quiral? ¿Es ópticamente activo? Explique su respuesta.
- 17.30 La conversión de alcoholes terciarios en halogenuros de alquilo terciarios bajo condiciones ácidas, involucra dos intermediarios catiónicos. Para cada reacción, dibuje el mecanismo completo utilizando flechas curvas.



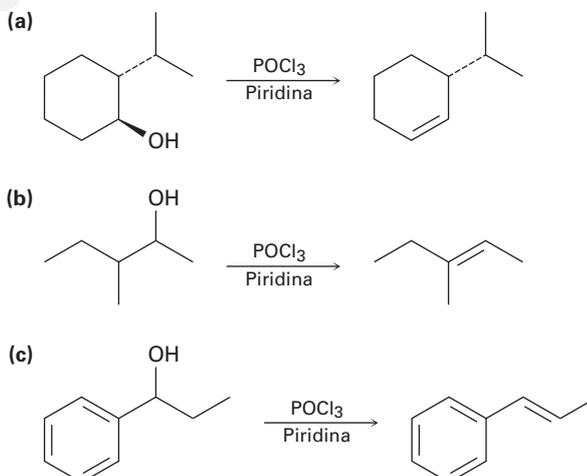
**17.31** Identifique el tipo de mecanismo de sustitución ( $S_N1$ ,  $S_N2$ ), involucrado en la conversión del alcohol que se muestra, para obtener el halogenuro de alquilo correspondiente.



**17.32** La conversión de alcoholes terciarios en alquenos bajo condiciones ácidas, involucra dos intermediarios catiónicos. Para cada reacción, dibuje el mecanismo completo utilizando flechas curvas.



**17.33** Para cada reacción, escriba el mecanismo utilizando flechas curvas para la conversión del alcohol en el alqueno correspondiente con  $POCl_3$ . En cada caso, explique la regioquímica de la eliminación.



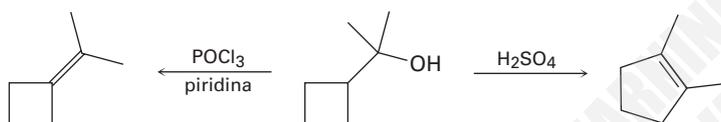
**17.34** El grupo protector trimetilsililo (TMS), es uno de varios grupos protectores de silicio que presentan los alcoholes. Para cada reacción, dibuje los mecanismos de protección del (*R*)-3-bromo-1-butanol con los siguientes cloruros de sililo, utilizando la trietilamina como base:

(a) cloruro de *ter*-butildimetilsililo (TBS-Cl)

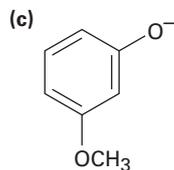
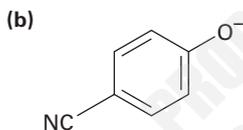
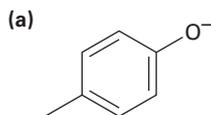
(b) cloruro de tri-isopropilsililo (TIPS-Cl)

(c) cloruro de tri-etilsililo (TES-Cl)

**17.35** Cuando el alcohol que se muestra a continuación es tratado con  $\text{POCl}_3$  y piridina, se forma el producto esperado de la reacción de eliminación. Sin embargo, cuando el mismo alcohol es tratado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el producto de eliminación es el 1,2-dimetil-ciclopenteno. Proponga un mecanismo para cada vía, se espera que este mecanismo explique las diferencias entre las reacciones.



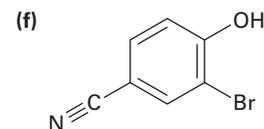
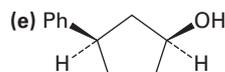
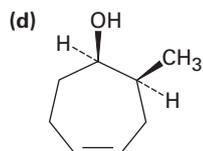
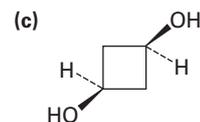
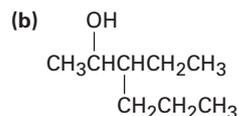
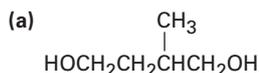
**17.36** Generalmente, los fenoles tienen un  $\text{p}K_a$  más bajo que los alcoholes alifáticos gracias a la estabilización de la resonancia de su anillo aromático. Dibuje todos los elementos que contribuyen a la resonancia en los iones de fenolato que se muestran a continuación. Haga notar si los sustituyentes estabilizan o desestabilizan el sistema.



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Nomenclatura de alcoholes

17.37 Dé los nombres IUPAC de los compuestos siguientes:

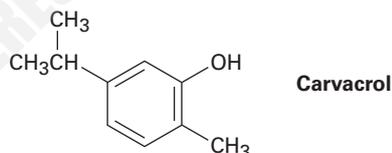


17.38 Dibuje y nombre los ocho alcoholes isoméricos con la fórmula  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .

17.39 ¿Cuáles de los ocho alcoholes que identificó en el problema 17.38 reaccionan con  $\text{CrO}_3$  en ácido acuoso? Muestre los productos que esperaría de cada reacción.

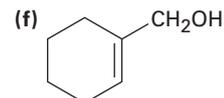
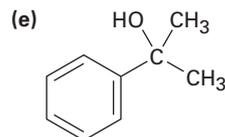
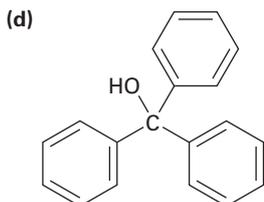
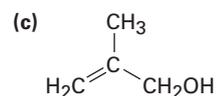
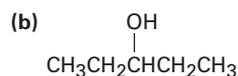
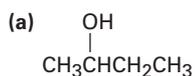
17.40 El llamado *bombicol*, que es la feromona sexual secretada por la hembra de la polilla del gusano de seda, tiene la fórmula  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$  y el nombre sistemático (10*E*,12*Z*)-10,12-hexadecadien-1-ol. Dibuje el bombicol mostrando la geometría correcta para los dos enlaces dobles.

17.41 El *carvacrol* es una sustancia natural aislada a partir del orégano, del tomillo y de la mejorana. ¿Cuál es su nombre IUPAC?

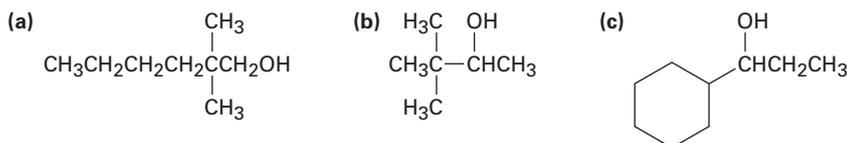


### Síntesis de alcoholes

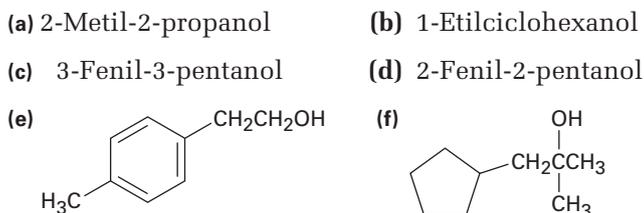
17.42 ¿Con qué reactivo de Grignard y con qué compuesto carbonílico podría comenzar para preparar los alcoholes siguientes?



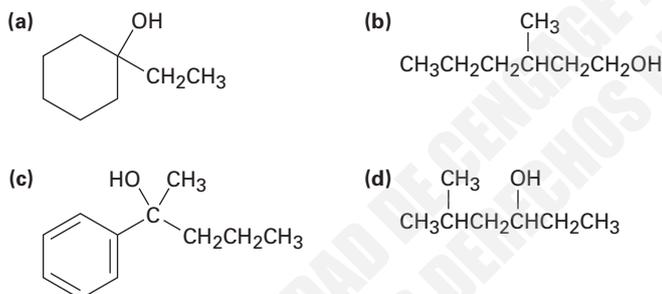
17.43 ¿Qué compuestos carbonílicos reduciría para preparar los siguientes alcoholes? Enliste todas las posibilidades.



17.44 ¿Con qué compuestos carbonílicos podría comenzar a preparar los siguientes compuestos por la reacción de Grignard? Enliste todas las posibilidades.

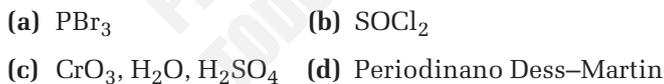


17.45 ¿Cómo sintetizaría los siguientes alcoholes, a partir de benceno y otros alcoholes de seis o menos átomos de carbono como sus únicos reactivos orgánicos?



### Reacciones de alcoholes

17.46 ¿Qué productos obtendría de la reacción del 1-pentanol con los siguientes reactivos?



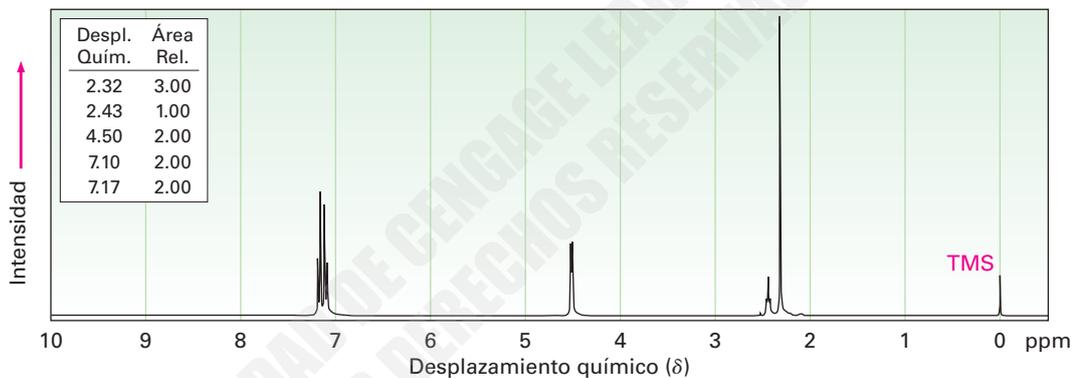
17.47 ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos a partir del 2-feniletanol? Puede requerirse más de un paso.

- (a) Estireno ( $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ )  
 (b) Fenilacetaldehído ( $\text{PhCH}_2\text{CHO}$ )  
 (c) Ácido fenilacético ( $\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ )  
 (d) Ácido benzoico  
 (e) Etilbenceno  
 (f) Benzaldehído  
 (g) 1-Feniletanol  
 (h) 1-Bromo-2-feniletano

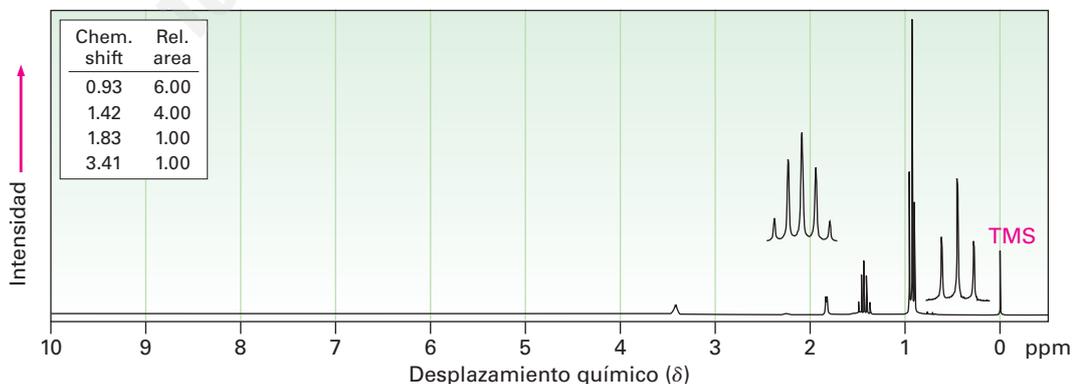
- 17.48** ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos a partir del 1-feniletanol? Puede requerirse más de un paso.
- (a) Acetofenona ( $\text{PhCOCH}_3$ )      (b) Alcohol bencílico  
 (c) Ácido *m*-bromobenzoico      (d) 2-Fenil-2-propanol
- 17.49** ¿Cómo podría preparar las siguientes sustancias a partir del ciclopentanol? Puede requerirse más de un paso.
- (a) Ciclopentanona      (b) Ciclopenteno  
 (c) 1-Metilciclopentanol      (d) *trans*-2-Metilciclopentanol
- 17.50** ¿Qué productos esperaría obtener de la reacción del 1-metilciclohexanol con los siguientes reactivos?
- (a) HBr    (b) NaH    (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$     (d)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

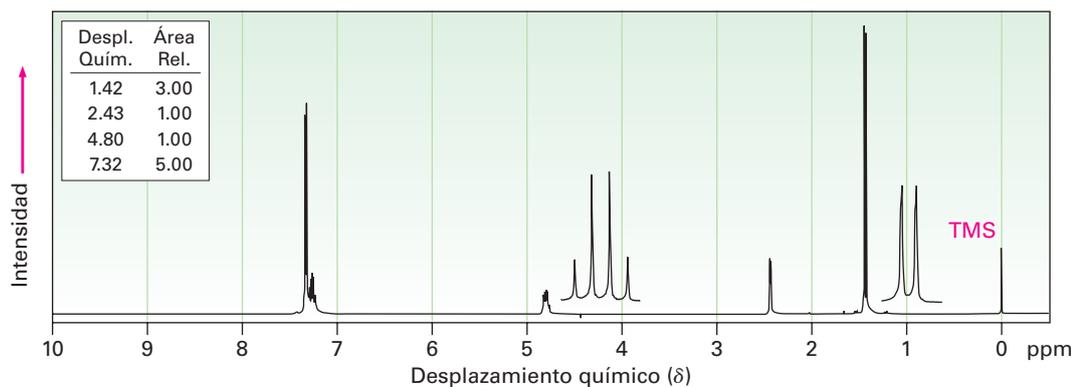
### Espectroscopía

- 17.51** El siguiente espectro de  $^1\text{H}$ -RMN es el de un alcohol,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ . Proponga una estructura.



- 17.52** Proponga estructuras para los alcoholes que tienen los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:
- (a)  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$



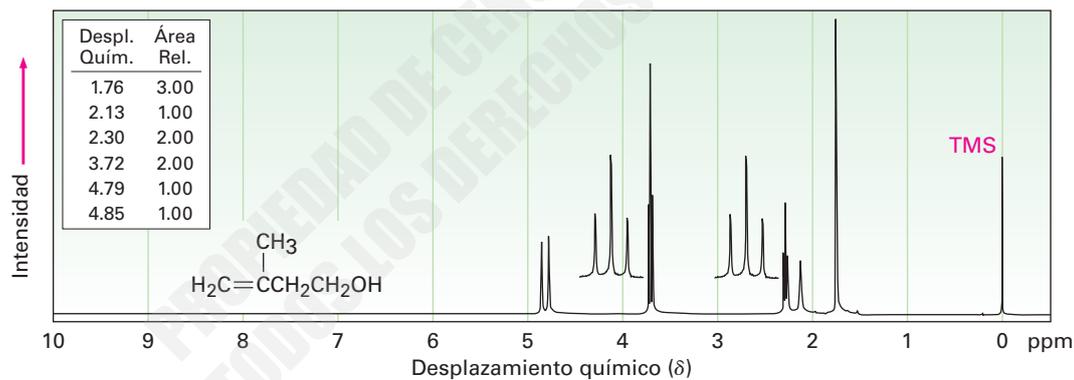
(b)  $C_8H_{10}O$ 

**17.53** Proponga una estructura consistente con la siguiente información espectral para un compuesto  $C_8H_{18}O_2$ :

IR:  $3350\text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$ : 1.24  $\delta$  (12 H, singlete); 1.56  $\delta$  (4 H, singlete); 1.95  $\delta$  (2 H, singlete)

**17.54** El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  mostrado es el del 3-metil-3-buten-1-ol. Asigne todos los picos de resonancia observados a protones específicos, y explique los patrones de desdoblamiento.



**17.55** Un compuesto de estructura desconocida da la siguiente información espectroscópica:

Espectro de masas:  $M^+ = 88.11$

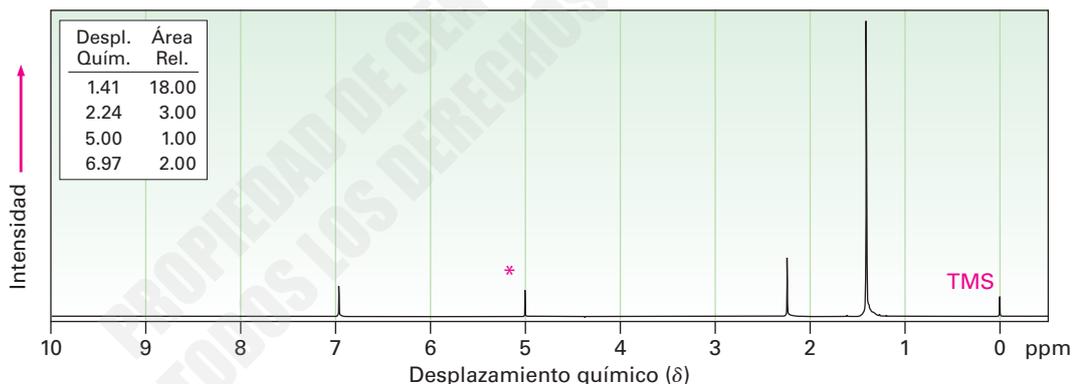
IR:  $3600\text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$ :  $1.4\ \delta$  (2 H, cuarteto,  $J = 7\text{ Hz}$ );  $1.2\ \delta$  (6 H, singulete);  $1.0\ \delta$  (1 H, singulete);  $0.9\ \delta$  (3 H, triplete,  $J = 7\text{ Hz}$ )

$^{13}\text{C NMR}$ : 74, 35, 27, 25  $\delta$

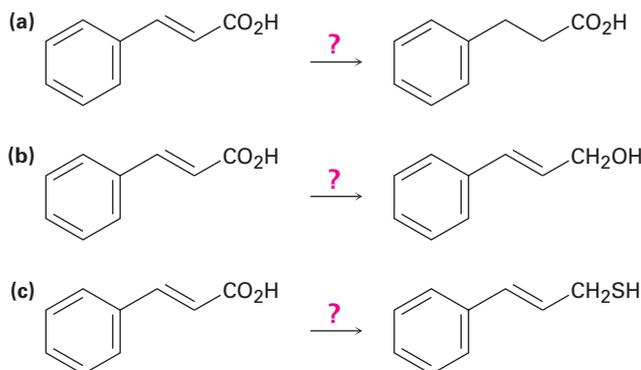
- Suponga que el compuesto contiene C y H, pero puede o no contener O, dé tres fórmulas moleculares posibles.
- ¿Cuántos protones (H) contiene el compuesto?
- ¿Qué grupo(s) funcional(es) contiene el compuesto?
- ¿Cuántos carbonos contiene el compuesto?
- ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?
- ¿Cuál es la estructura del compuesto?
- Asigne las señales en el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de la molécula a los protones indicados.

**17.56** Proponga una estructura para un compuesto  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  que tiene el siguiente espectro de  $^1\text{H-RMN}$ . El pico marcado por un asterisco desaparece cuando se adiciona  $\text{D}_2\text{O}$  a la muestra.



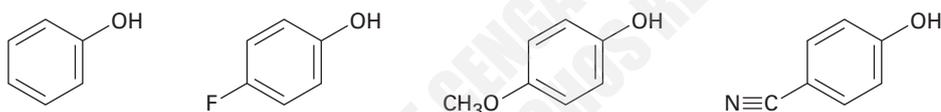
### Problemas generales

17.57 ¿Cómo realizaría las siguientes transformaciones?

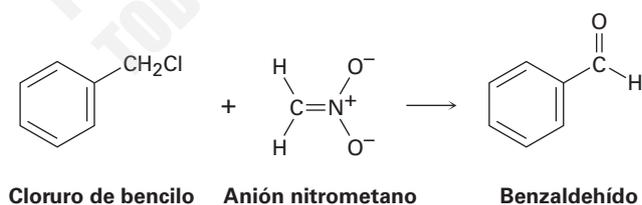


17.58 La benzoquinona es un excelente dienófilo en la reacción de Diels-Alder. ¿Qué producto esperaría de la reacción de benzoquinona con 1 equivalente de 1,3-butadieno? ¿Y a partir de la reacción con 2 equivalentes de 1,3-butadieno?

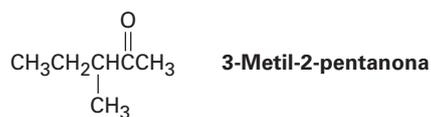
17.52 Clasifique los siguientes fenoles sustituidos en orden de mayor a menor acidez y explique su respuesta:



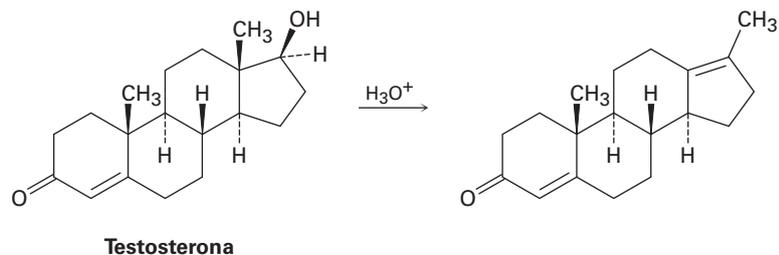
17.60 El cloruro de bencilo puede convertirse en benzaldehído por el tratamiento con nitrometano y una base. La reacción involucra la conversión inicial del nitrometano en su anión, seguida por la reacción  $S_N2$  del anión con cloruro de bencilo y la reacción E2 subsecuente. Escriba con detalle el mecanismo, utilizando flechas curvas para indicar el flujo de electrones en cada paso.



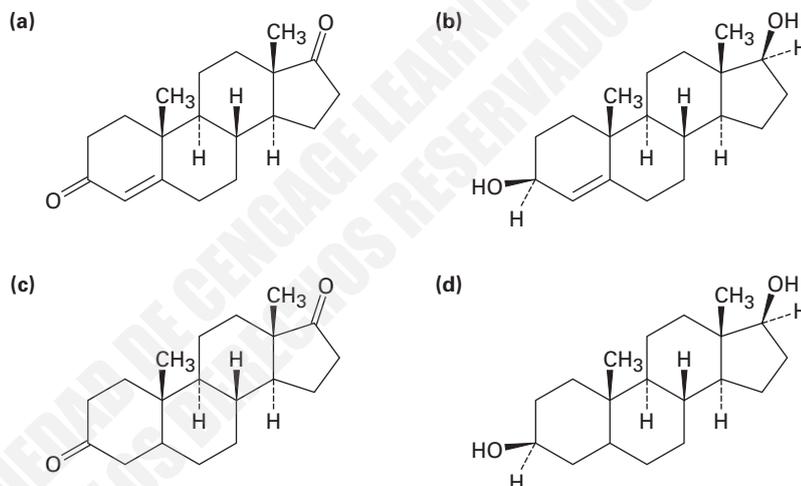
17.61 La reacción de (S)-3-metil-2-pentanona con bromuro de metilmagnesio seguida por la acidificación produce 2,3-dimetil-2-pentanol. ¿Cuál es la estereoquímica del producto? ¿El producto es ópticamente activo?



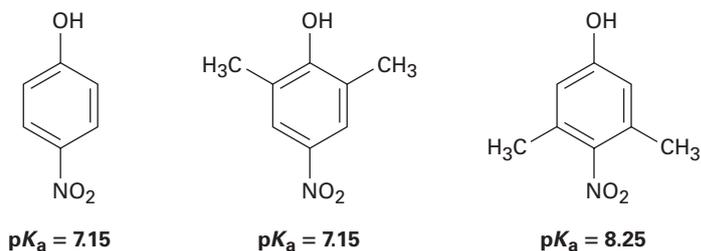
- 17.62** La testosterona es una de las hormonas esteroidales masculinas más importante. Cuando se deshidrata la testosterona por el tratamiento con ácido, ocurre un rearrreglo para generar el producto mostrado. Proponga un mecanismo que explique esta reacción.



- 17.63** Comenzando a partir de la testosterona (problema 17.62), ¿cómo prepararía las siguientes sustancias?



- 17.64** El *p*-nitrofenol y el 2,6-dimetil-4-nitrofenol tienen un  $pK_a = 7.15$ , pero el 3,5-dimetil-4-nitrofenol tiene un  $pK_a = 8.25$ . ¿Por qué el 3,5-dimetil-4-nitrofenol es mucho menos ácido?



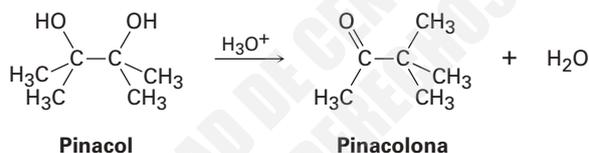
- 17.65** El compuesto **A**,  $C_{10}H_{18}O$ , experimenta la reacción con  $H_2SO_4$  diluido a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  para producir una mezcla de dos alquenos,  $C_{10}H_{16}$ . El alqueno producto principal, **B**, únicamente da ciclopentanona después del tratamiento con ozono seguido por la reducción con zinc en ácido acético. Escriba las reacciones involucradas e identifique **A** y **B**.

- 17.66** El compuesto **A**,  $C_5H_{10}O$ , es uno de los bloques de construcción básicos de la naturaleza. Todos los esteroides y varios otros compuestos de procedencia natural se construyen a partir del compuesto **A**. El análisis espectroscópico de **A** genera la siguiente información:

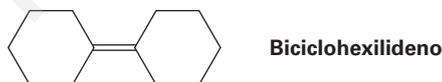
IR:  $3400\text{ cm}^{-1}$ ;  $1640\text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$ :  $1.63\ \delta$  (3 H, singlet);  $1.70\ \delta$  (3 H, singlete);  $3.83\ \delta$  (1 H, singlete ancho);  $4.15\ \delta$  (2 H, doblete,  $J = 7\text{ Hz}$ );  $5.70\ \delta$  (1 H, triplete,  $J = 7\text{ Hz}$ )

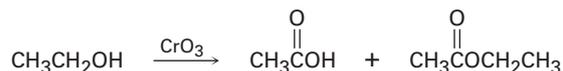
- (a) ¿Cuántos enlaces dobles y/o anillos tiene **A**?
- (b) A partir del espectro IR, ¿cuál es la identidad del grupo funcional que contiene oxígeno?
- (c) ¿Qué tipos de protones son responsables de las absorciones de RMN enlistadas?
- (d) Proponga una estructura para **A**.
- 17.67** La deshidratación del *trans*-2-metilciclopentanol con  $\text{POCl}_3$  en piridina produce predominantemente 3-metilciclopenteno. ¿La estereoquímica de esta deshidratación es *syn* o *anti*? ¿Puede sugerir una razón para la formación del producto observado? (¡Construya modelos moleculares!)
- 17.68** El 2,3-dimetil-2,3-butanodiol tiene el nombre común *pinacol*. Al calentarse con ácido acuoso, el pinacol se rearregla en *pinacolona*, 3,3-dimetil-2-butanona. Sugiera un mecanismo para esta reacción.



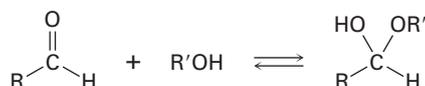
- 17.69** Como regla, los alcoholes axiales se oxidan un poco más rápido que los alcoholes ecuatoriales. ¿Cuál esperaría que se oxide más rápido, el *cis*-4-*ter*-butilciclohexanol o el *trans*-4-*ter*-butilciclohexanol? Dibuje la conformación de silla más estable de cada molécula.
- 17.70** Proponga una síntesis del biciclohexilideno, comenzando a partir de la ciclohexanona como la única fuente de carbono.



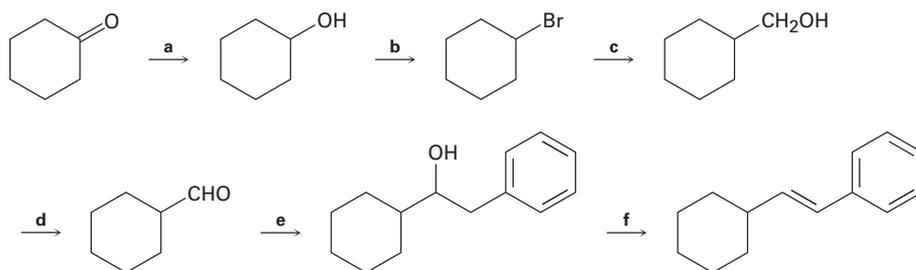
- 17.71** Un problema encontrado con frecuencia en la oxidación de alcoholes primarios a ácidos es que en algunas ocasiones se producen ésteres como subproductos; por ejemplo, la oxidación de etanol produce ácido acético y acetato de etilo.



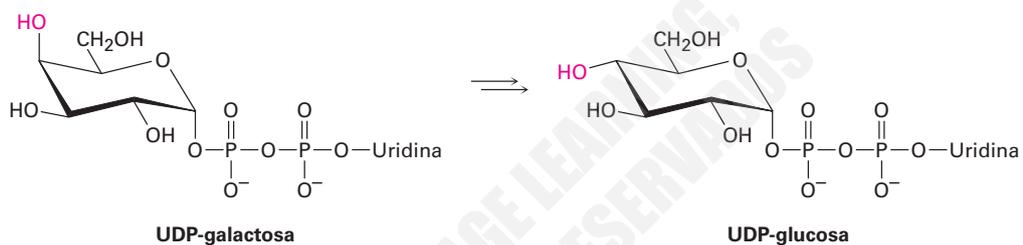
Proponga un mecanismo que explique la formación del acetato de etilo. Tome en cuenta la reacción reversible entre los aldehídos y los alcoholes:



17.72 Identifique los reactivos a–f en el siguiente esquema:

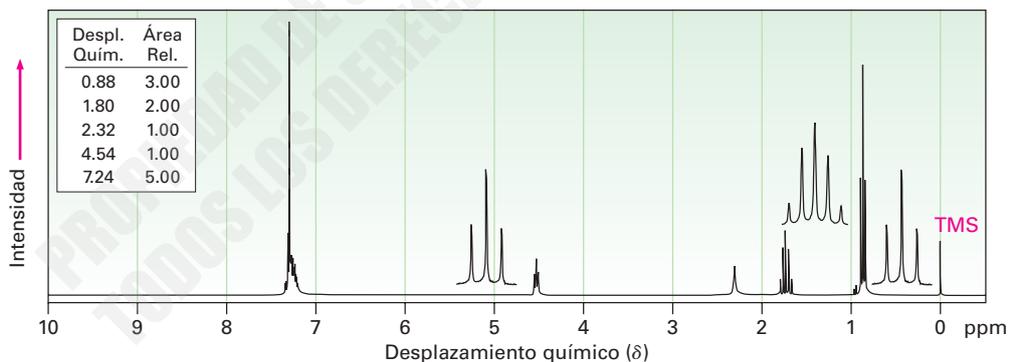


17.73 La galactosa, un constituyente del disacárido lactosa encontrado en los productos lácteos, es metabolizada por una ruta que incluye la isomerización de UDP-galactosa a UDP-glucosa, donde UDP = difosfato de uridililo. La enzima responsable de la transformación utiliza  $\text{NAD}^+$  como cofactor. Proponga un mecanismo para esta isomerización.

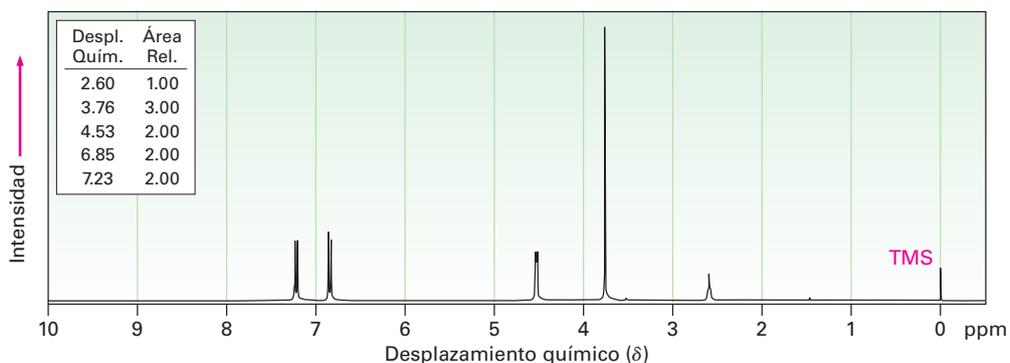


17.74 Proponga estructuras para los alcoholes que tienen los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

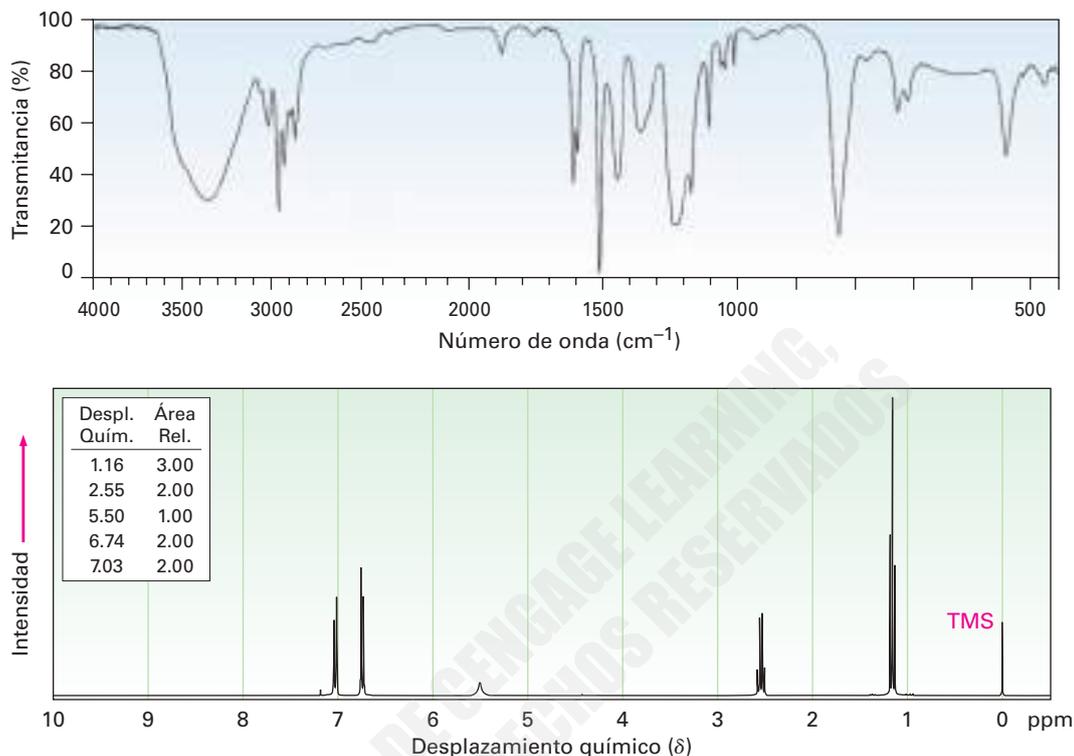
(a)  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$



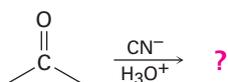
(b)  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$



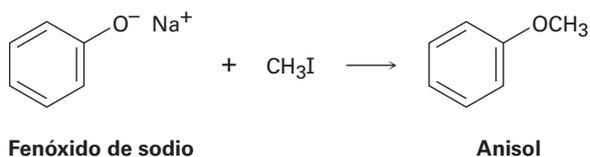
- 17.75** El compuesto A,  $C_8H_{10}O$ , tiene los espectros IR y de  $^1H$ -RMN mostrados. Proponga una estructura consistente con los espectros observados y asigne cada pico en el espectro de RMN. Note que la absorción en  $5.5 \delta$  desaparece cuando se adiciona  $D_2O$ .



- 17.76** La reducción de compuestos carbonílicos por la reacción con hidruro ( $H^-$ ) y la adición de Grignard por la reacción con halogenuros de organomagnesio ( $R^- + MgBr$ ), son ejemplos de las *reacciones de adición nucleofílica carbonílica*. ¿Qué producto análogo piensa que podría resultar de la reacción del ion cianuro con una cetona?



- 17.77** Los éteres pueden prepararse por la reacción de un ion alcóxido o fenóxido con un halogenuro de alquilo primario; por ejemplo, el anisol resulta de la reacción de fenóxido de sodio con yodometano. ¿Qué tipo de reacción está ocurriendo? Muestre el mecanismo.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 18

Éteres y epóxidos:  
tioles y sulfuros

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido

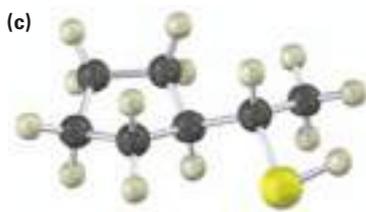
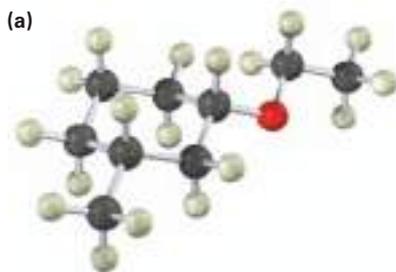


## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 18.1 a 18.18 aparecen dentro del capítulo.)

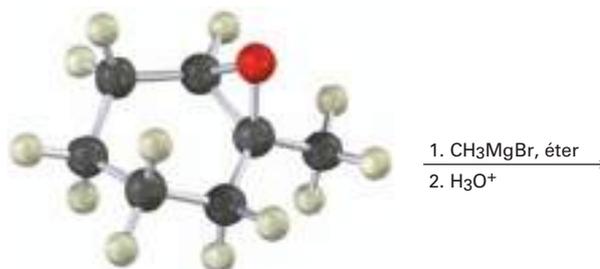
**18.19** Dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos (café rojizo = Br; amarillo = S):



**18.20** Muestre el producto, incluyendo la estereoquímica, que resultaría de la reacción del siguiente epóxido con HBr:



**18.21** Muestre el producto, incluyendo la estereoquímica, de la siguiente reacción:

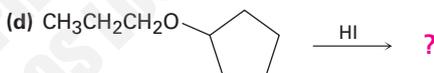
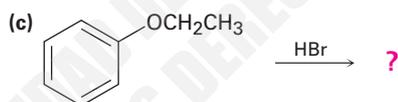
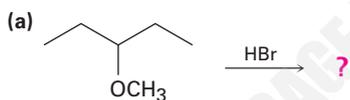


- 18.22** El tratamiento del siguiente alqueno con un peroxiácido produce un epóxido distinto al obtenido por la reacción con  $\text{Br}_2$  acuoso seguida por el tratamiento con una base. Proponga estructuras para los dos epóxidos y explique el resultado.

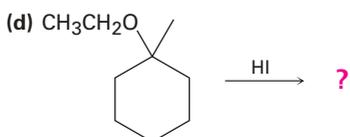
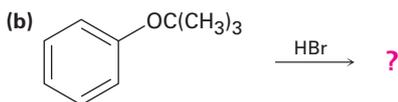
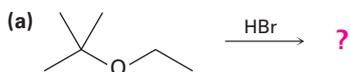


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

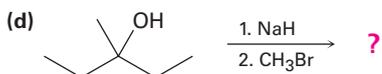
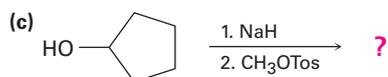
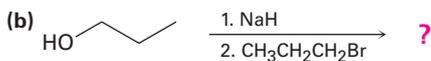
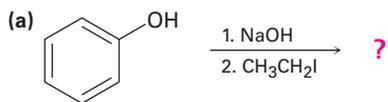
- 18.23** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



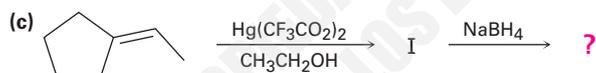
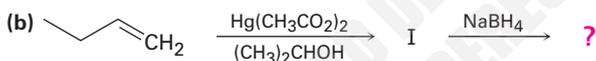
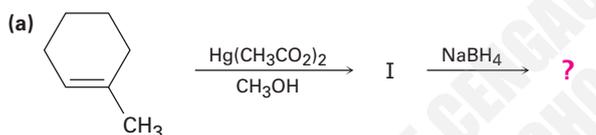
- 18.24** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



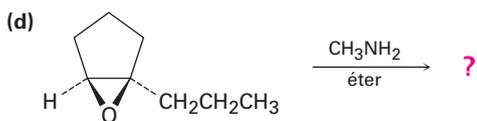
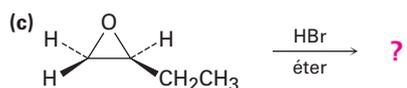
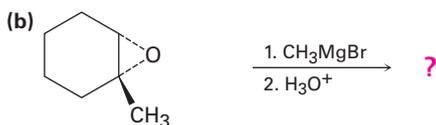
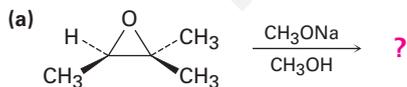
18.25 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada uno de los procesos de dos pasos que se muestran a continuación.



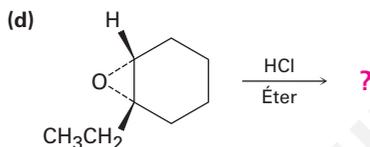
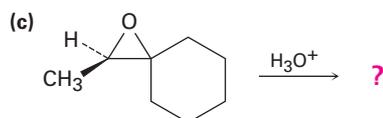
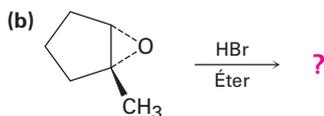
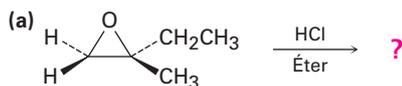
18.26 La alcoximercuración de alquenos involucra la formación de un organomercurio intermediario (I), el cual se reduce con  $\text{NaBH}_4$  para producir un éter. Para cada una de las siguientes reacciones realice la predicción de los productos y demuestre los mecanismos.



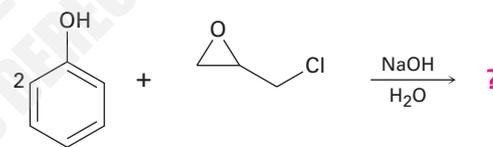
18.27 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



- 18.28** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?

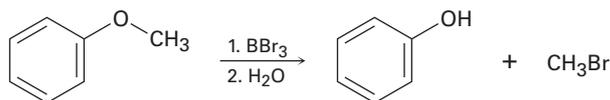


- 18.29** En la formación del pre-polímero utilizado para crear resinas epóxicas, un bisfenol reacciona con epíclorohidrina en la presencia de una base. Muestre el producto y los mecanismos cuando dos moles de fenol reaccionan con epíclorohidrina.

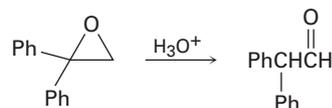


**Epíclorohidrina**

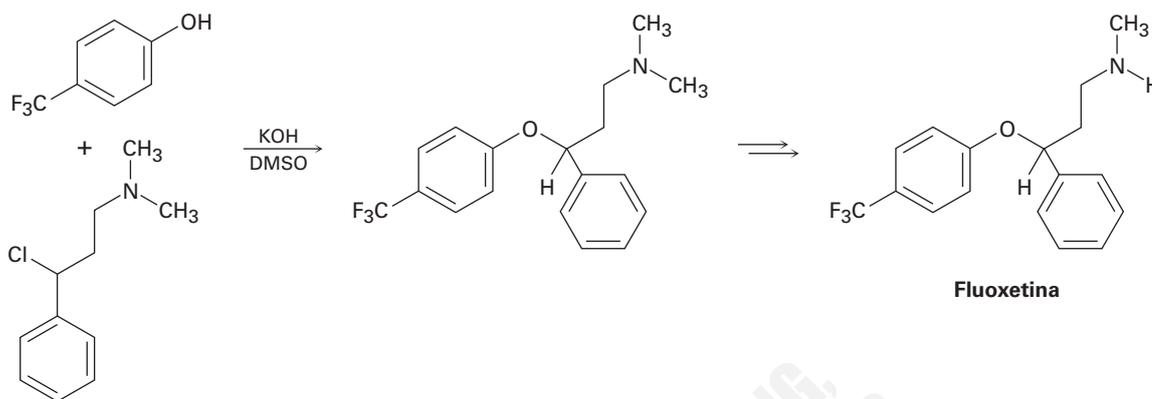
- 18.30** Los éteres experimentan una reacción de ruptura catalizada por ácido por el tratamiento con el ácido de Lewis,  $\text{BBr}_3$ , a temperatura ambiente. Proponga un mecanismo para la reacción.



- 18.31** El tratamiento del 1,1-difenil-1,2-epoxietano con ácido acuoso genera 2,2-difenilacetaldehído como el producto principal. Proponga un mecanismo para la reacción.



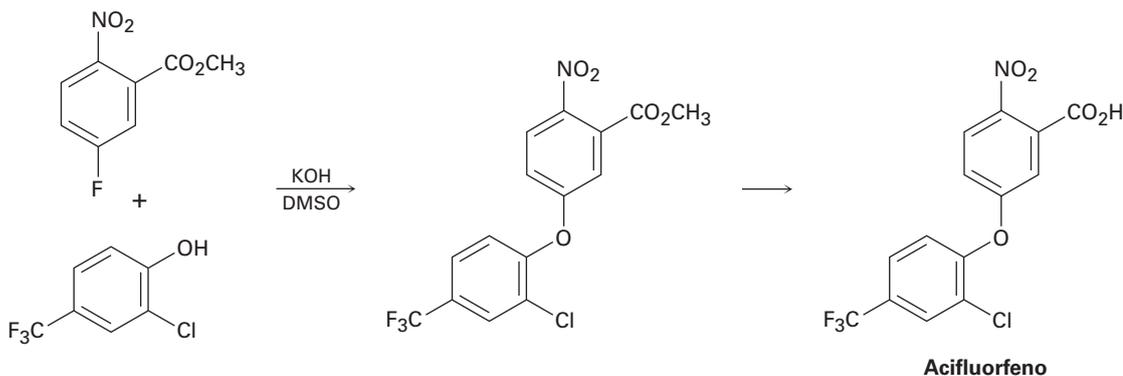
- 18.32** La fluoxetina, un antidepresivo muy prescrito en el mercado, cuyo nombre comercial es Prozac, puede prepararse por una ruta que comienza con la reacción entre un fenol y un cloruro de alquilo.



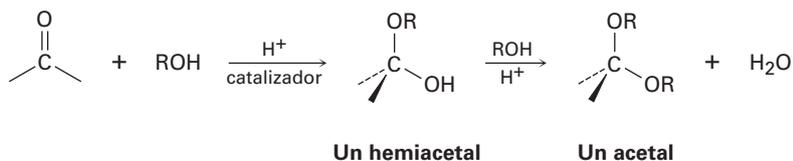
- (a) La velocidad de la reacción depende del fenol y del halogenuro de alquilo. ¿Es esta una reacción  $S_N1$  o una  $S_N2$ ? Muestre el mecanismo.
- (b) El enantiómero fisiológicamente activo de la fluoxetina tiene estereoquímica (*S*). Basándose en su respuesta al inciso (a), dibuje la estructura del cloruro de alquilo que necesitaría, mostrando la estereoquímica correcta.
- 18.33** Cuando se trata el 2-metil-2,5-pentanodiol con ácido sulfúrico, ocurre la deshidratación y se forma el 2,2-dimetiltetrahidrofurano. Sugiera un mecanismo para esta reacción. ¿Cuál de los dos átomos de oxígeno es más probable que se elimine y por qué?



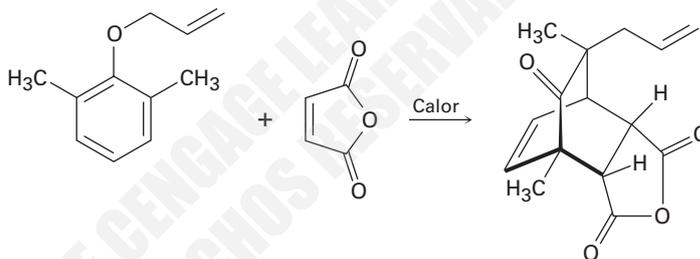
- 18.34** Los éteres aril metílicos, como el anisol, se rompen formando yodometano y un ion fenóxido por el tratamiento con LiI en DMF caliente. Proponga un mecanismo para esta reacción.
- 18.35** El herbicida acifluorfenol puede prepararse por la ruta que comienza con la reacción entre un fenol y un fluoruro de arilo. Proponga un mecanismo.



- 18.36** Los aldehídos y las cetonas experimentan la reacción catalizada por ácido con alcoholes para producir *hemiacetales*, compuestos que tienen un oxígeno parecido al de un alcohol y un oxígeno parecido al de un éter unidos al mismo carbono. La reacción posterior de un hemiacetal con alcohol produce un *acetal*, un compuesto que tiene dos oxígenos parecidos a los de un éter unidos al mismo carbono



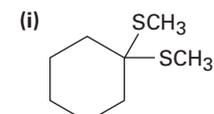
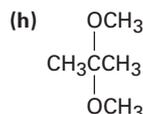
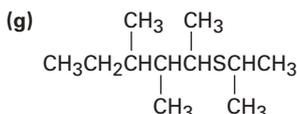
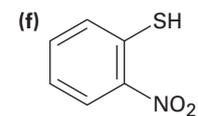
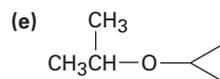
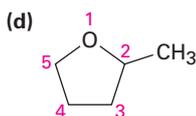
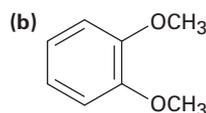
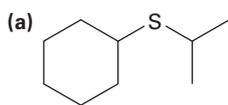
- (a) Muestre las estructuras del hemiacetal y del acetal que obtendría por la reacción de ciclohexanona con etanol.
- (b) Proponga un mecanismo para la conversión de un hemiacetal en un acetal.
- 18.37** Proponga un mecanismo para explicar la siguiente transformación. ¿Cuáles dos tipos de reacciones se producen?



## PROBLEMAS ADICIONALES

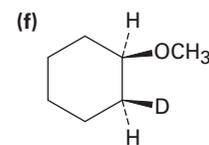
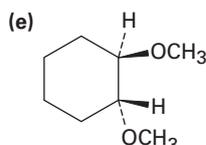
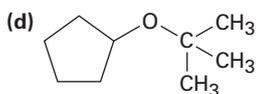
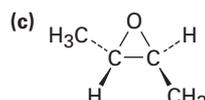
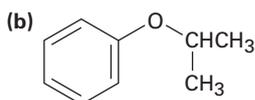
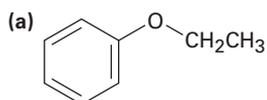
### Nomenclatura de Éteres

- 18.38** Dibuje estructuras que correspondan a los siguientes nombres IUPAC:
- (a) Éter etil 1-etilpropílico                      (b) Éter Di(p-clorofenílico)
- (c) Ácido 3,4-dimetoxibenzoico                      (d) Ciclopentiloxiciclohexano
- (e) 4-alil-2-metoxifenol (eugenol; del aceite de clavo)
- 18.39** Dé los nombres IUPAC para las estructuras siguientes:



### Síntesis de éteres

18.40 ¿Cómo prepararía los siguientes éteres?



18.41 ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos a partir del 1-feniletanol?

(a) Éter metil 1-feniletíl

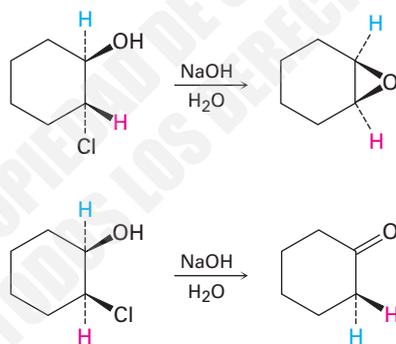
(b) Fenilepoxietano

(c) Éter *ter*-butil 1-feniletílico

(d) 1-Feniletanotiol

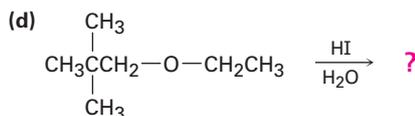
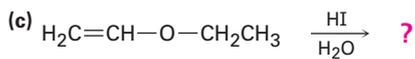
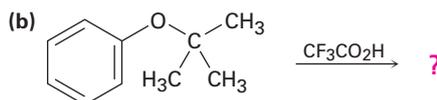
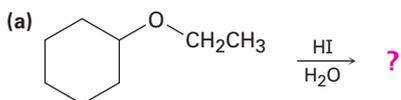
18.42 Los éteres *ter*-butílicos pueden prepararse por la reacción de un alcohol con 2-metilpropeno en presencia de un catalizador ácido. Proponga un mecanismo para esta reacción.

18.43 El tratamiento del *trans*-2-clorociclohexanol con NaOH produce 1,2-epoxiciclohexano, pero la reacción del isómero *cis* en las mismas condiciones produce ciclohexanona. Proponga mecanismos para ambas reacciones y explique por qué se obtienen resultados diferentes.

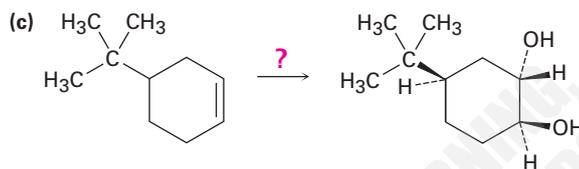
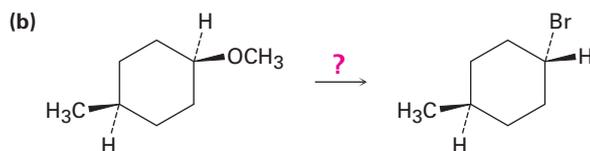
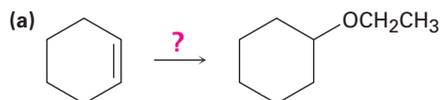


### Reacciones de éteres y epóxidos

18.44 Prediga los productos de las siguientes reacciones de ruptura de éteres:



**18.45** ¿Cómo realizaría las siguientes transformaciones? Puede requerirse más de un paso.



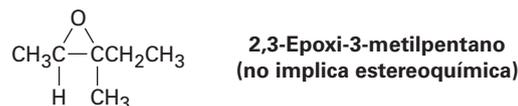
**18.46** ¿Qué producto esperaría de la ruptura del tetrahidrofurano con HI?

**18.47** Escriba el mecanismo de la hidrólisis del *cis*-5,6-epoxidecano por la reacción con ácido acuoso. ¿Cuál es la estereoquímica del producto, suponiendo un ataque S<sub>N</sub>2 normal por la parte posterior?

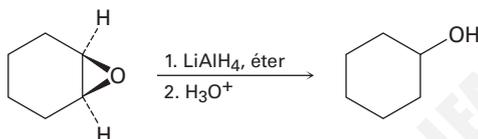
**18.48** ¿Cuál es la estereoquímica del producto de la hidrólisis catalizada por ácido del *trans*-5,6-epoxidecano? ¿Cómo difiere el producto del formado en el problema 18.47?

**18.49** La hidrólisis catalizada por ácido de un 1,2-epoxiciclohexano produce un 1,2-diol *trans*-diaxial. ¿Qué producto esperaría obtener de la hidrólisis ácida del *cis*-3-terbutil-1,2-epoxiciclohexano? (Recuerde que el grupo *ter*-butil voluminoso bloquea al anillo del ciclohexano en una conformación específica.)

- 18.50 Imagine que ha tratado al (2*R*,3*R*)-2,3-epoxi-3-metilpentano con ácido acuoso para realizar una reacción de apertura del anillo.



- (a) Dibuje el epóxido, mostrando la estereoquímica.  
 (b) Dibuje y nombre el producto, mostrando la estereoquímica.  
 (c) ¿El producto es quiral? Explique su respuesta.  
 (d) ¿El producto es ópticamente activo? Explique su respuesta.
- 18.51 Los epóxidos se reducen por el tratamiento con hidruro de litio y aluminio para producir alcoholes. Proponga un mecanismo para esta reacción.



- 18.52 Muestre la estructura y la estereoquímica del alcohol que resultaría si el 1,2-epoxiciclohexano (problema 18.51) fuera reducido con deuteruro de litio y aluminio,  $\text{LiAlD}_4$ .

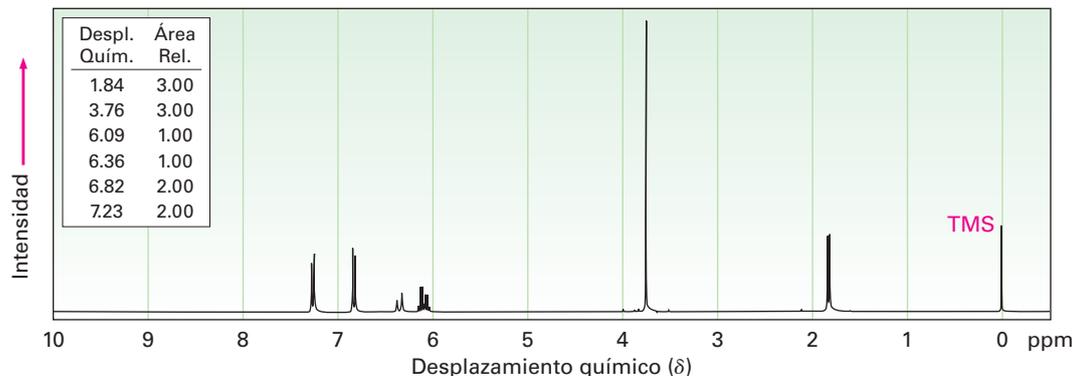
### Espectroscopía

- 18.53 La zorra roja (*Vulpes vulpes*) utiliza un sistema químico de comunicación basado en las marcas aromáticas en la orina. Un componente de la orina de la zorra es un sulfuro cuyo espectro de masas tiene  $M^+ = 116$ . La espectroscopía de IR muestra una banda intensa en  $890 \text{ cm}^{-1}$  y la espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN muestra los siguientes picos:

1.74  $\delta$  (3 H, singulete); 2.11  $\delta$  (3 H, singulete); 2.27  $\delta$  (2 H, triplete,  $J = 4.2 \text{ Hz}$ ); 2.57  $\delta$  (2 H, triplete,  $J = 4.2 \text{ Hz}$ ); 4.73  $\delta$  (2 H, ancho)

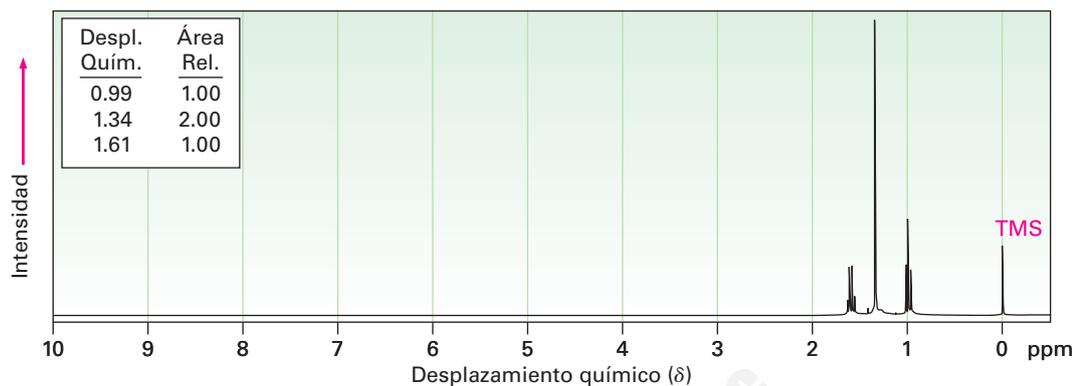
Proponga una estructura consistente con esta información. [Nota: el  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  absorbe en 2.1  $\delta$ .]

- 18.54 El anetol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , un constituyente principal del aceite de anís, tiene el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN mostrado a continuación. En la oxidación con  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , el anetol produce ácido *p*-metoxibenzoico. ¿Cuál es la estructura del anetol? Asigne todos los picos en el espectro de RMN y explique los patrones de desdoblamiento observados.

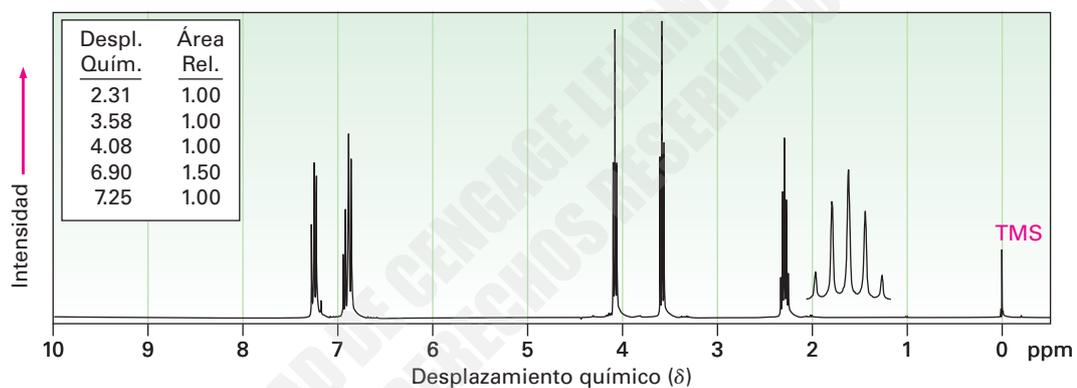


**18.55** Proponga estructuras para los compuestos que tienen los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

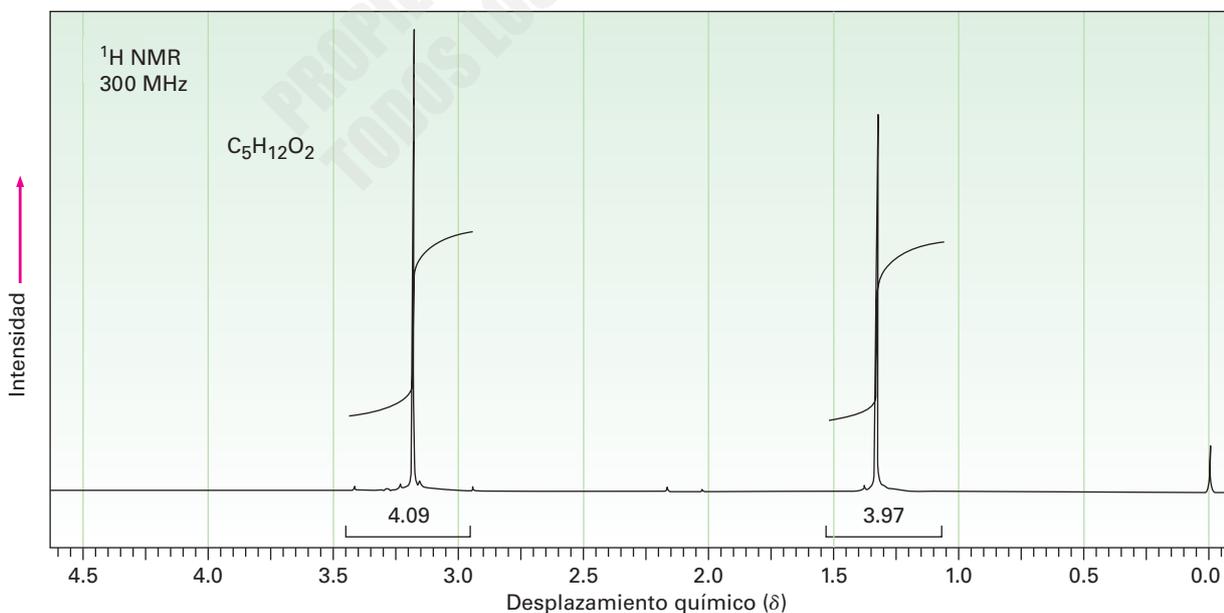
(a)  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$  (un protón  $-\text{SH}$  absorbe cerca de  $1.6 \delta$ .)



(b)  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$

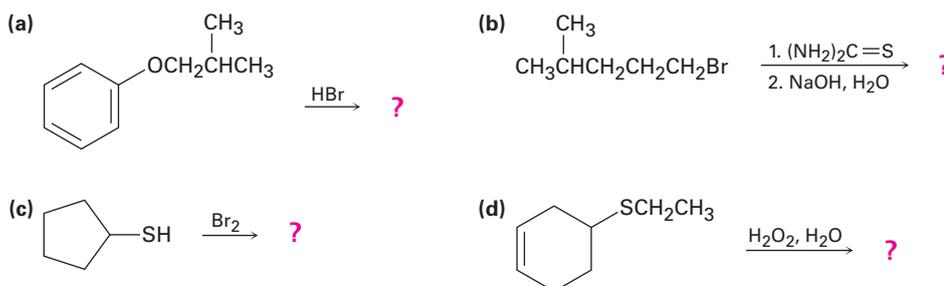


(c)  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$



## PROBLEMAS GENERALES

18.56 Prediga los productos de las siguientes reacciones:



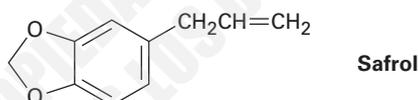
18.57 ¿Cómo sintetizaría el anetol (problema 18.54) a partir del fenol?

18.58 ¿Cómo puede preparar éter bencil fenílico a partir de benceno y fenol? Se requiere más de una etapa.

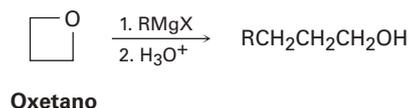
18.59 El *reactivo de Meerwein*, tetrafluoroborato de trietiloxonio, es un agente etilante poderoso que convierte alcoholes en éteres etílicos en pH neutro. Muestre la reacción del reactivo de Meerwein con ciclohexanol y explique el hecho de que las sales de trialquiloxonio son agentes alquilantes mucho más reactivos que los yoduros de alquilo.



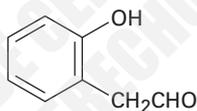
18.60 El safrol, una sustancia aislada a partir del aceite de sazafrán, se utiliza como un agente en la perfumería; proponga una síntesis del safrol a partir de catecol (1,2-bencenodiol).



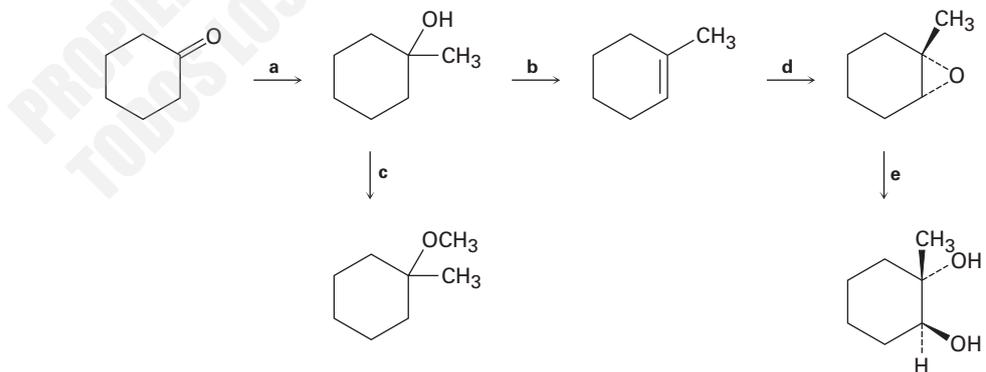
18.61 Los reactivos de Grignard reaccionan con oxetano, un éter cíclico de cuatro miembros, para producir alcoholes primarios, pero la reacción es mucho más lenta que la reacción correspondiente con óxido de etileno. Sugiera una razón para la diferencia en la reactividad entre el oxetano y el óxido de etileno.



- 18.62** El *método de Zeisel* es un viejo procedimiento analítico para determinar el número de grupos metoxilo en un compuesto. Una cantidad medida del compuesto se calienta con HI concentrado, ocurre la ruptura del éter, y el producto yodometano se destila y se pasa por una disolución alcohólica de  $\text{AgNO}_3$ , donde reacciona para formar un precipitado de yoduro de plata. Se colecta el AgI y se mide su masa, y por lo tanto se determina el porcentaje de los grupos metoxilo en la muestra; por ejemplo, 1.06 g de vainillina, el material responsable del olor característico de la vainilla, produce 1.60 g de AgI. Si la vainillina tiene una masa molecular de 152, ¿cuántos grupos metoxilo contiene?
- 18.63** El disparlure,  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ , es un atrayente sexual liberado por la polilla hembra, *Lymantria dispar*. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del disparlure muestra una gran absorción en la región de los alcanos, 1 a 2  $\delta$ , y un triplete en 2.8  $\delta$ . El tratamiento del disparlure, primero con ácido acuoso y después con  $\text{KMnO}_4$ , produce dos ácidos carboxílicos identificados como ácido undecanoico y ácido 6-metilheptanoico. (El  $\text{KMnO}_4$  rompe los 1,2-dioles para producir ácidos carboxílicos.) Sin considerar la estereoquímica, proponga una estructura para el disparlure. El compuesto real es una molécula quiral con estereoquímica 7*R*,8*S*. Dibuje el disparlure mostrando la estereoquímica correcta.
- 18.64** ¿Cómo sintetizaría el disparlure racémico (problema 18.63) a partir de compuestos que tengan diez o menos átomos de carbonos?
- 18.65** ¿Cómo prepararía *o*-hidroxifenilacetaldehído a partir de fenol? Se requiere más de un paso.

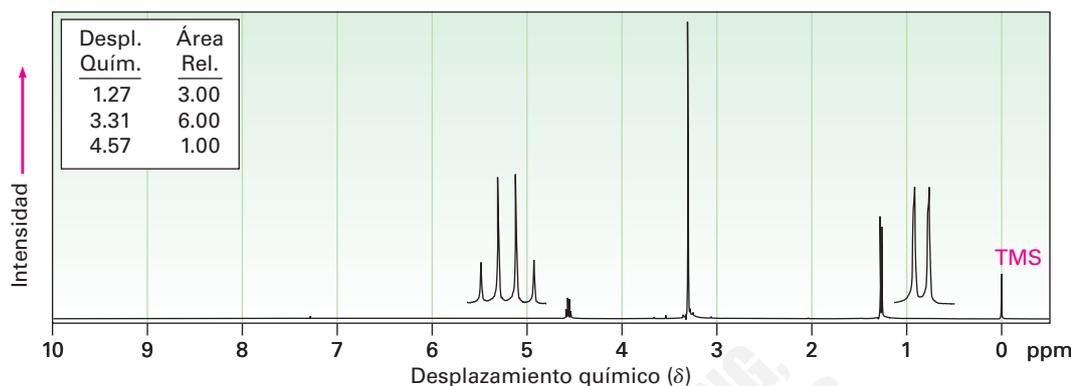
***o*-Hidroxifenilacetaldehído**

- 18.66** Identifique los reactivos **a-e** en el siguiente esquema:

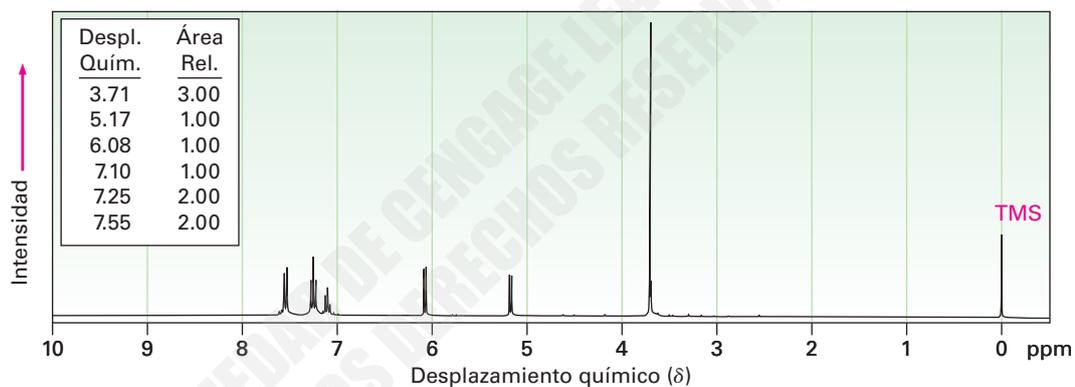


18.67 Proponga estructuras para los compuestos que tienen los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

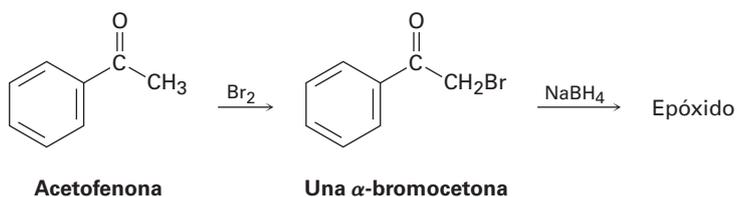
(a)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$



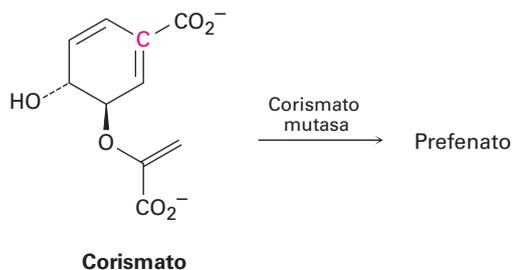
(b)  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$



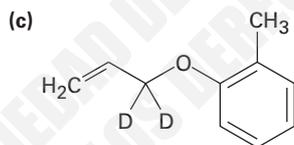
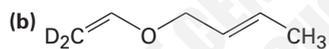
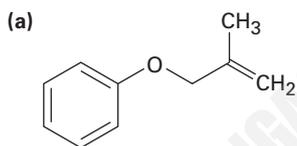
18.68 En la **sección 17.4** vimos que las cetonas reaccionan con  $\text{NaBH}_4$  para producir alcoholes. En la **sección 22.3** veremos que las cetonas también reaccionan con  $\text{Br}_2$  para producir  $\alpha$ -bromocetonas. Quizá sorprendentemente, el tratamiento con  $\text{NaBH}_4$  de la  $\alpha$ -bromocetona a partir de la acetofenona produce un epóxido en lugar de un bromoalcohol. Muestre la estructura del epóxido y explique su formación.



- 18.69** En la naturaleza, la enzima corismato mutasa cataliza una transposición de Claisen en el corismato, la cual involucra tanto el doble enlace terminal, como el doble enlace con el carbono marcado en rojo. ¿Cuál es la estructura del pefenato, el precursor biológico de los aminoácidos fenilalanina y tirosina?



- 18.70** Prediga los productos como si los siguientes materiales experimentaran una transposición de Claisen. Dibuje flechas para ilustrar la transposición de los electrones.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 19

**Aldehídos y cetonas:  
reacciones de adición**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido

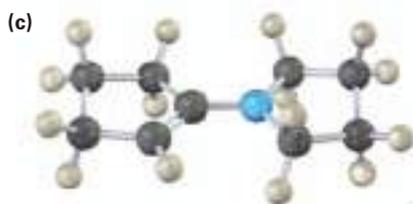


## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 19.1 a 19.26 aparecen dentro del capítulo.)

**19.27** Cada una de las siguientes sustancias puede prepararse por una reacción de adición nucleofílica entre un aldehído o una cetona y un nucleófilo. Identifique los reactivos a partir de los cuales fueron preparadas. Si la sustancia es un acetal, identifique el compuesto carbonílico y el alcohol; si es una imina, identifique el compuesto carbonílico y la amina, y así sucesivamente.



**19.28** El siguiente modelo molecular representa un intermediario tetraédrico que resulta de la adición de un nucleófilo a un aldehído o a una cetona. Identifique los reactivos y escriba la estructura del producto final cuando se complete la reacción de adición nucleofílica.



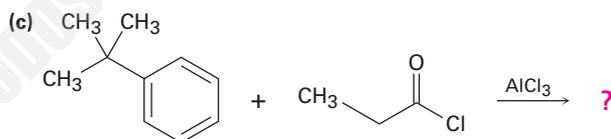
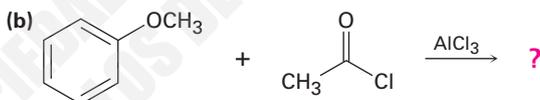
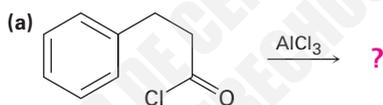
**19.29** Aquí se muestra la enamina preparada a partir de acetona y dimetilamina en su forma de energía más baja.

- (a) ¿Cuál es la geometría y la hibridación del átomo de nitrógeno?
- (b) ¿Qué orbital en el nitrógeno contiene el par de electrones no enlazado?
- (c) ¿Cuál es la relación geométrica entre los orbitales  $p$  del enlace doble y el orbital del nitrógeno que contiene el par de electrones no enlazado? ¿Por qué piensa que esta geometría representa la energía mínima?

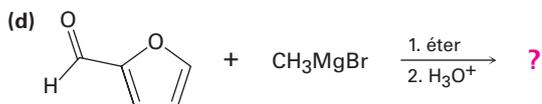
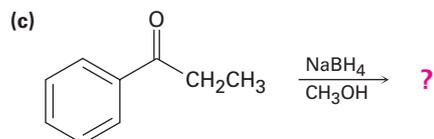
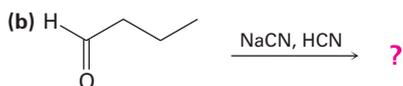
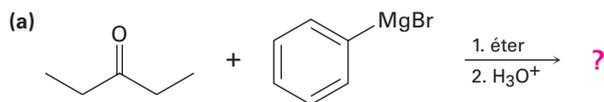


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

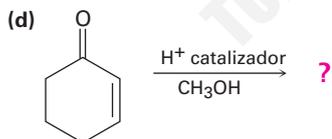
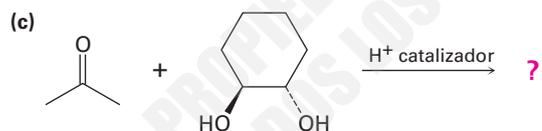
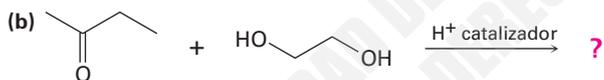
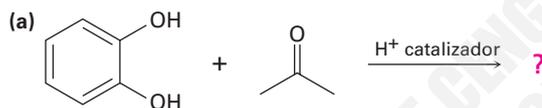
**19.30** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



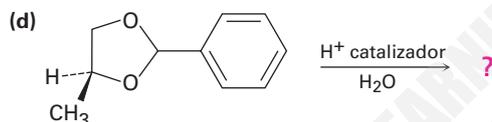
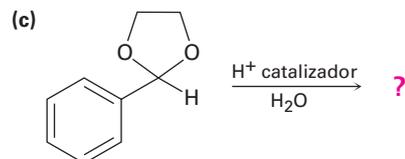
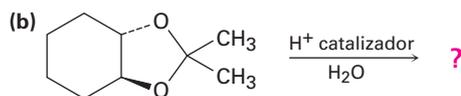
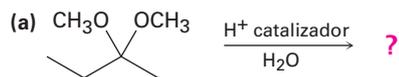
19.31 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



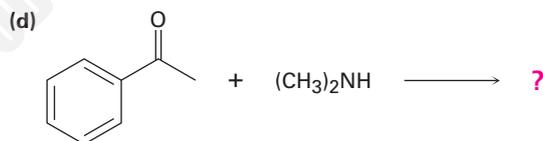
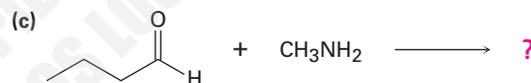
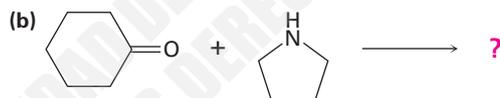
19.32 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



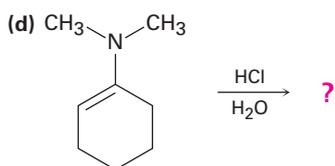
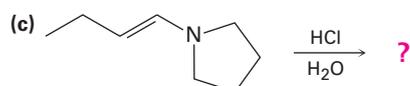
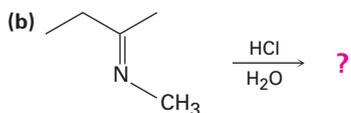
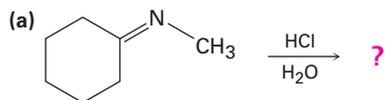
**19.33** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



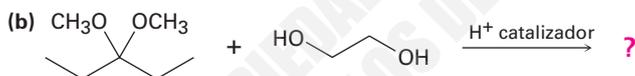
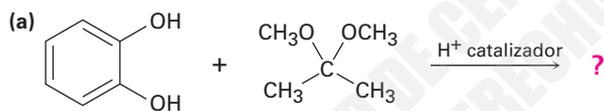
**19.34** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



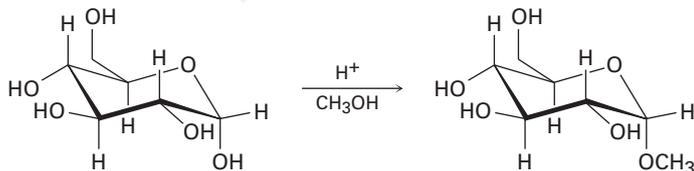
**19.35** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones. ¿Qué tienen en común los mecanismos?



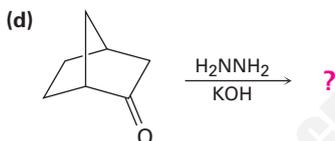
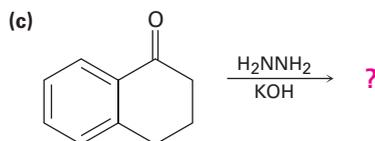
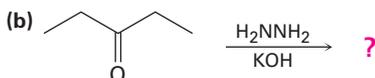
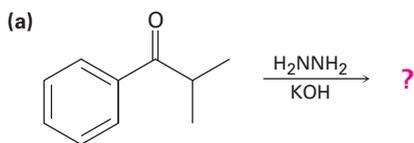
**19.36** Con frecuencia, los químicos orgánicos preparan acetales mediante un proceso de intercambio químico conocido como transacetilación. Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones de transacetilación.



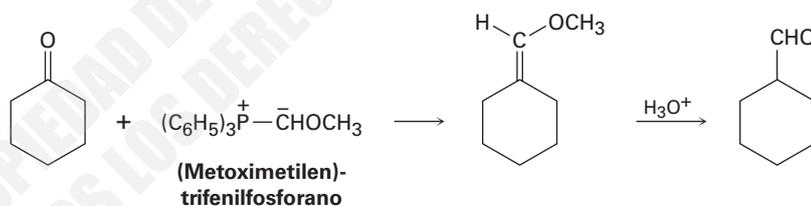
**19.37** Cuando una  $\alpha$ -glucosa (Problema 19.52), es tratada con un ácido catalizador en presencia de un alcohol, se forma un acetal. Proponga un mecanismo para este proceso y dibuje la estructura del acetal estereoisomérico que uno esperaría obtener como producto.



**19.38** Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones de reducción de Wolff-Kishner. Proponga los mecanismos de desplazamiento de electrones para cada una, comenzando por el intermediario, la hidrazona.



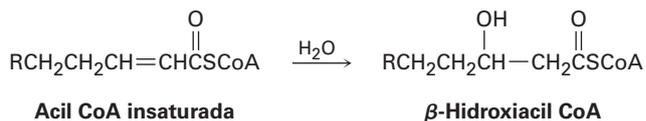
**19.39** Los aldehídos pueden prepararse por la reacción de Wittig utilizando (metoximetil)trifenilfosforano como el reactivo de Wittig e hidrolizando el producto con ácido. Por ejemplo:



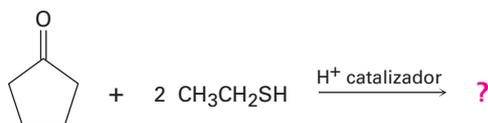
(a) ¿Cómo prepararía el fosforano necesario?

(b) Proponga un mecanismo para el paso de hidrólisis.

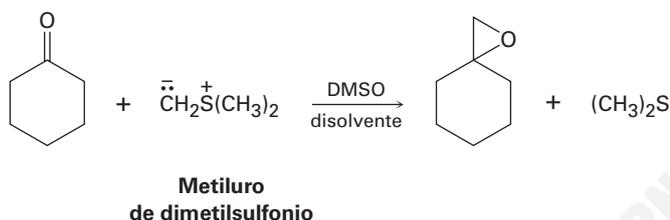
**19.40** Una de las etapas en el metabolismo de las grasas es la reacción de una acil CoA insaturada con agua para dar la  $\beta$ -hidroxiacil CoA. Proponga un mecanismo.



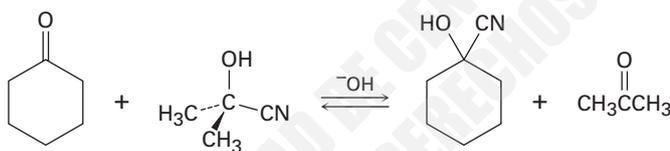
- 19.41 Los aldehídos y las cetonas reaccionan con tioles para producir *tioacetales* tal como reaccionan con alcoholes para producir acetales. Prediga el producto de la siguiente reacción y proponga un mecanismo:



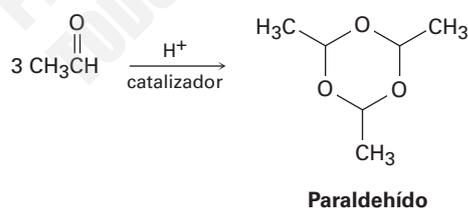
- 19.42 Las cetonas reaccionan con metiluro de dimetilsulfonio para producir epóxidos. Sugiera un mecanismo para la reacción.



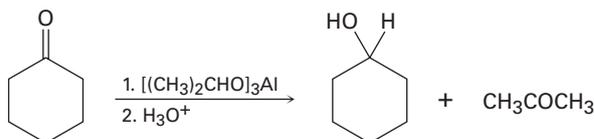
- 19.43 Cuando la ciclohexanona se calienta en la presencia de una gran cantidad de cianohidrina de acetona y una pequeña cantidad de una base, se forma la cianohidrina ciclohexanona y acetona. Proponga un mecanismo.



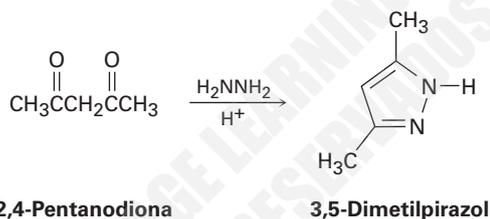
- 19.44 El paraldehído, un agente sedante e hipnótico, se prepara al tratar el acetaldehído con un catalizador ácido. Proponga un mecanismo para la reacción.



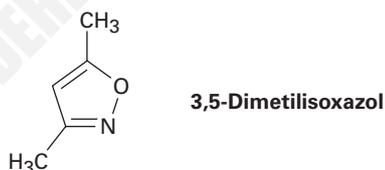
- 19.45** La reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley involucra la reducción de una cetona cuando se trata con un exceso de triisopropóxido de aluminio  $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ . El mecanismo del proceso está muy relacionado con la reacción de Cannizzaro en la que un ion hidruro actúa como un grupo saliente. Proponga un mecanismo.



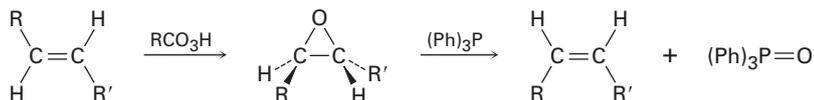
- 19.46** Proponga un mecanismo para explicar la formación de 3,5-dimetilpirazol a partir de la hidracina y la 2,4-pentanodiona. Observe cuidadosamente para ver qué le ha sucedido a cada carbono de los grupos carbonilo al pasar de la materia prima al producto.



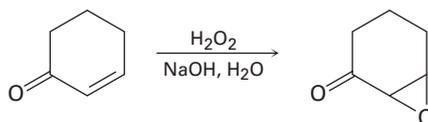
- 19.47** Con base en su respuesta al problema 19.46, proponga un mecanismo para la formación de 3,5-dimetilisoxazol a partir de la hidroxilamina y la 2,4-pentanodiona.



- 19.48** Los alquenos trans se convierten en sus isómeros cis y viceversa en una epoxidación seguida por el tratamiento del epóxido con trifenilfosfina. Proponga un mecanismo para la reacción epóxido  $\rightarrow$  alqueno.



- 19.49** Cuando se trata una cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada con peróxido de hidrógeno básico acuoso se obtiene una epoxicetona. La reacción es específica para cetonas insaturadas; los enlaces dobles aislados de alqueno no reaccionan. Proponga un mecanismo.





## PROBLEMAS ADICIONALES

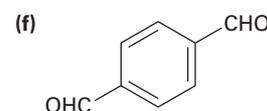
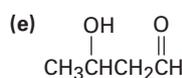
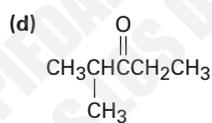
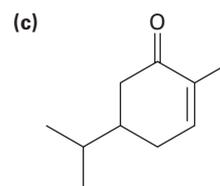
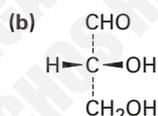
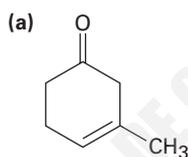
### Nomenclatura de aldehídos y cetonas

19.54 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres:

- (a) Bromoacetona
- (b) (*S*)-2-Hidroxiopropanal
- (c) 2-Metil-3-heptanona
- (d) (2*S*,3*R*)-2,3,4-Trihidroxibutanal
- (e) 2,2,4,4-Tetrametil-3-pentanona
- (f) 4-Metil-3-penten-2-ona
- (g) Butanodial
- (h) 3-Fenil-2-propenal
- (i) 6,6-Dimetil-2,4-ciclohexadienona
- (j) *p*-Nitroacetofenona

19.55 Dibuje y nombre los siete aldehídos y cetonas con la fórmula  $C_5H_{10}O$ . ¿Cuáles son quirales?

19.56 Dé los nombres IUPAC para las siguientes estructuras:



19.57 Dibuje las estructuras de los compuestos que se ajusten a las siguientes descripciones:

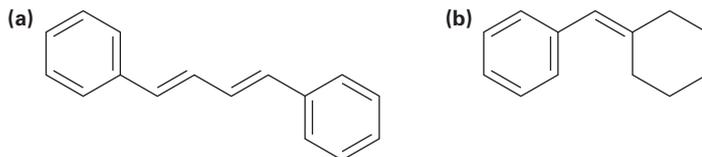
- (a) Una cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada,  $C_6H_8O$
- (b) Una  $\alpha$ -dicetona
- (c) Una cetona aromática,  $C_9H_{10}O$
- (d) Un dieno aldehído,  $C_7H_8O$

### Reacciones de aldehídos y cetonas

19.58 Prediga los productos de la reacción de (1) fenilacetaldehído y de (2) acetofenona con los siguientes reactivos:

- (a)  $NaBH_4$ , después  $H_3O^+$
- (b) Reactivo de Dess-Martin
- (c)  $NH_2OH$ , catalizador  $HCl$
- (d)  $CH_3MgBr$ , después  $H_3O^+$
- (e)  $2CH_3OH$ , catalizador  $HCl$
- (f)  $H_2NNH_2$ ,  $KOH$
- (g)  $(C_6H_5)_3P=CH_2$
- (h)  $HCN$ ,  $KCN$

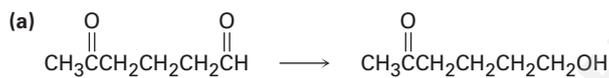
**19.59** Muestre cómo podría utilizarse la reacción de Wittig para preparar los siguientes alquenos. Identifique el halogenuro de alquilo y los componentes carbonílicos.



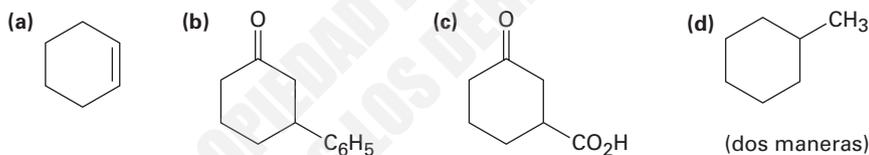
**19.60** ¿Cómo utilizaría la reacción de Grignard en un aldehído o en una cetona para sintetizar los siguientes compuestos?

- (a) 2-Pentanol                      (b) 1-Butanol  
(c) 1-Fenilciclohexanol        (d) Difenilmetanol

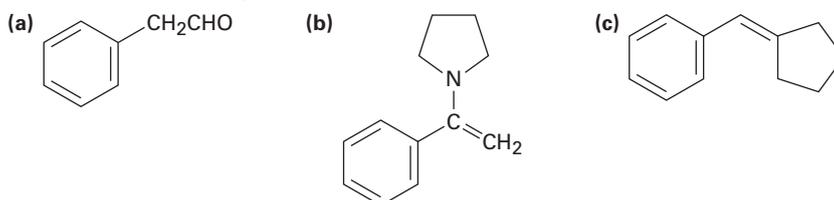
**19.61** ¿Cómo podría realizar las siguientes transformaciones selectivas? Uno de los dos esquemas requiere un paso de protección. (Recuerde de la sección 19.4 que los aldehídos son más reactivos que las cetonas frente a la adición nucleofílica.)



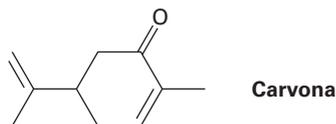
**19.62** ¿Cómo prepararía las siguientes sustancias a partir de la 2-ciclohexenona? Puede requerirse más de un paso.



**19.63** ¿Cómo sintetizaría las siguientes sustancias a partir del benzaldehído y cualquier otro reactivo necesario?



- 19.64** La carvona es el constituyente principal del aceite de hierbabuena. ¿Qué productos esperarías de la reacción de la carvona con los siguientes reactivos?

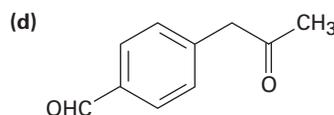
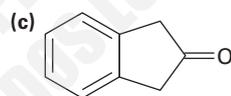
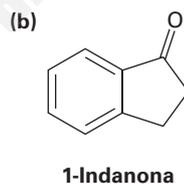
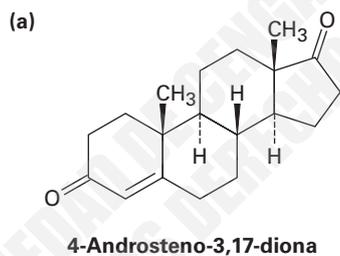


- (a)  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}^-$ , después  $\text{H}_3\text{O}^+$       (b)  $\text{LiAlH}_4$ , después  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 (c)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$       (d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , después  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 (e)  $\text{H}_2/\text{Pd}$       (f)  $\text{CrO}_3, \text{H}_3\text{O}^+$   
 (g)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2^-$       (h)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{HCl}$
- 19.65** ¿Cómo sintetizaría los siguientes compuestos a partir de la ciclohexanona?

- (a) 1-Metilciclohexeno      (b) 2-Fenilciclohexanona  
 (c) *cis*-1,2-Ciclohexanodiol      (d) 1-Ciclohexilciclohexanol

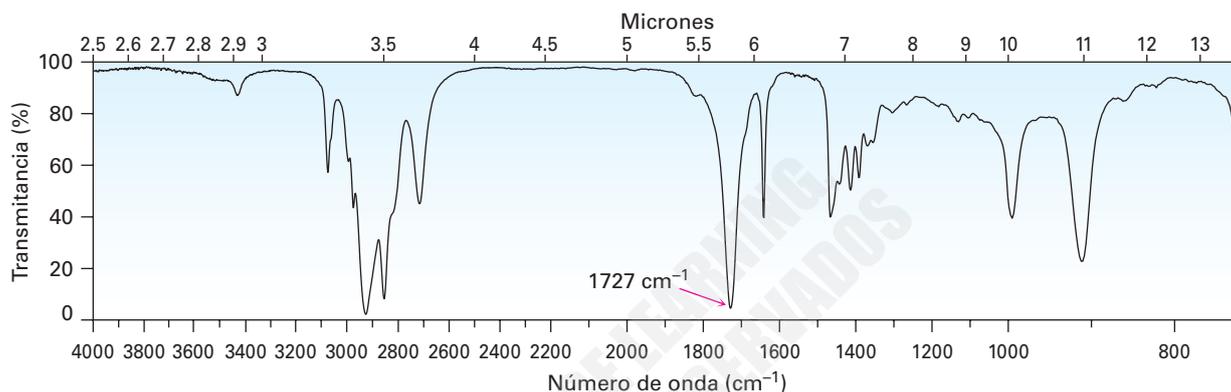
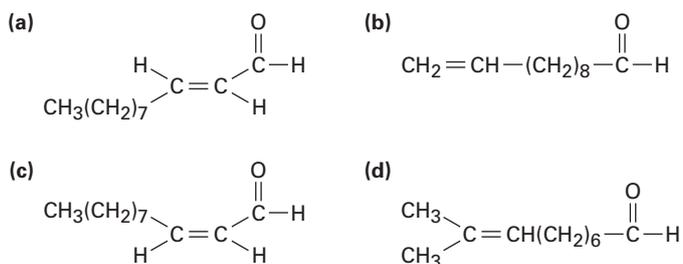
### Espectroscopía

- 19.66** ¿En qué posición esperarías observar absorciones en IR para las siguientes moléculas?



- 19.67** La deshidratación catalizada por ácido de la 3-hidroxi-3-fenilciclohexanona lleva a una cetona insaturada. ¿Qué estructuras posibles hay para el producto? ¿En qué posición en el espectro IR se puede esperar que absorba cada uno? Si el producto real tiene una absorción en  $1670\text{ cm}^{-1}$ , ¿cuál es su estructura?

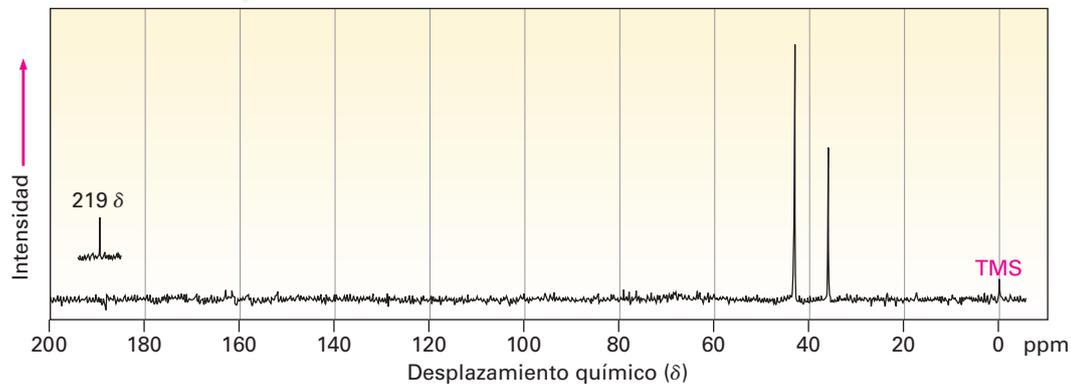
19.68 Escoja la estructura que se ajuste mejor al siguiente espectro IR.



19.69 Proponga estructuras para las moléculas que cumplen con las siguientes descripciones. Suponga que el tipo de carbonos (1°, 2°, 3° o 4°) han sido asignados por DEPT-RMN.

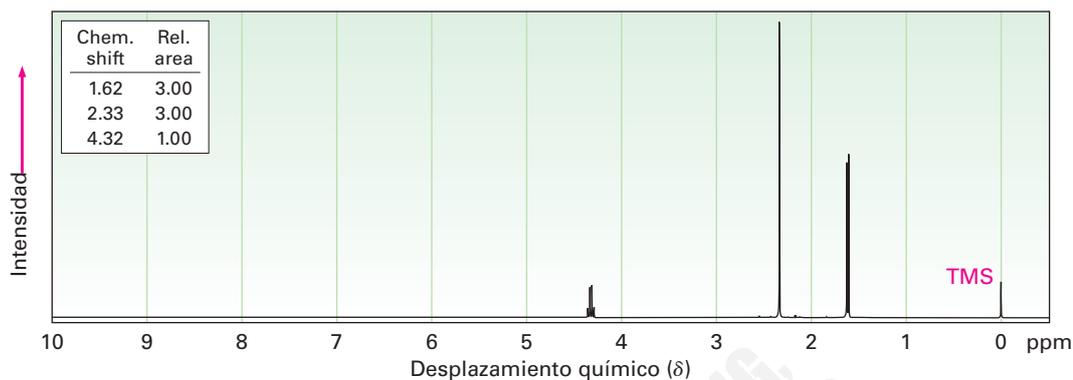
- (a)  $C_6H_{12}O$ ; IR:  $1715\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}C$ -RMN:  $8.0\ \delta$  (1°),  $18.5\ \delta$  (1°),  $33.5\ \delta$  (2°),  $40.6\ \delta$  (3°),  $214.0\ \delta$  (4°)
- (b)  $C_5H_{10}O$ ; IR:  $1730\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}C$ -RMN:  $22.6\ \delta$  (1°),  $23.6\ \delta$  (3°),  $52.8\ \delta$  (2°),  $202.4\ \delta$  (3°)
- (c)  $C_6H_8O$ ; IR:  $1680\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}C$ -RMN:  $22.9\ \delta$  (2°),  $25.8\ \delta$  (2°),  $38.2\ \delta$  (2°),  $129.8\ \delta$  (3°),  $150.6\ \delta$  (3°),  $198.7\ \delta$  (4°)

19.70 El compuesto A,  $C_8H_{10}O_2$ , tiene una intensa absorción en IR en  $1750\text{ cm}^{-1}$  y da el espectro  $^{13}C$ -RMN como se muestra. Proponga una estructura para A.



**19.71** Proponga estructuras de cetonas o aldehídos que tienen los siguientes aspectos de  $^1\text{H}$ -RMN:

(a)  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}$   
IR:  $1715\text{ cm}^{-1}$

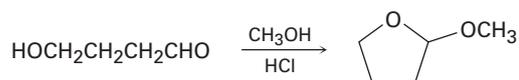


(b)  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClO}$   
IR:  $1710\text{ cm}^{-1}$



### Problemas generales

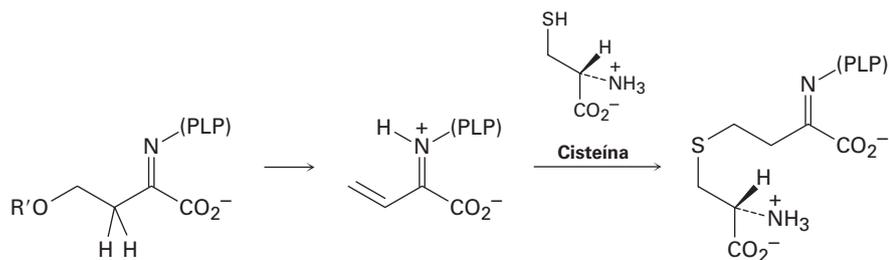
**19.72** Cuando se trata el 4-hidroxibutanal con metanol en presencia de una catálisis ácida, se forma 2-metoxitetrahydrofurano. Explique la formación del producto.



**19.73** La reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  del (dibromometil)benceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}_2$ , con  $\text{NaOH}$  produce benzaldehído en vez de (dihroximetil)benceno,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})_2$ . Explique la formación del producto.

**19.74** La reacción de la 2-butanona con  $\text{HCN}$  genera un producto quiral. ¿Qué estereoquímica tiene el producto? ¿Es ópticamente activo?

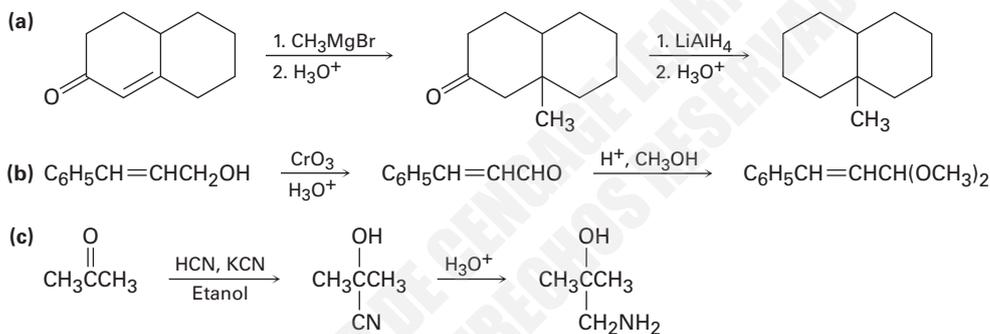
- 19.75 El aminoácido metionina se biosintetiza por una ruta que consta de varios pasos que incluye la reacción de una imina del fosfato de piridoxal (PLP) para dar una imina insaturada, la cual reacciona con la cisteína. ¿Qué tipos de reacciones están ocurriendo en los dos pasos?



Imina de *O*-Succinilho-

Imina insaturada

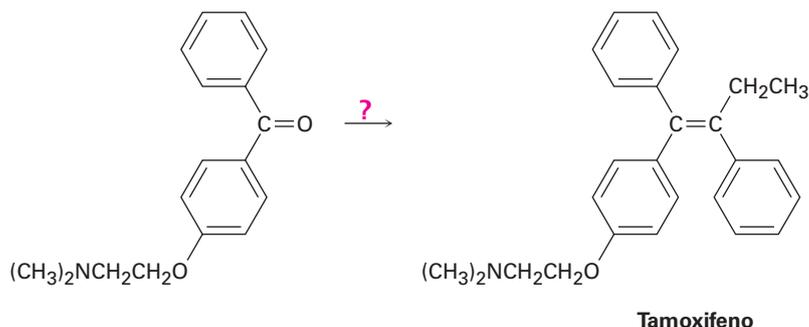
- 19.76 Cada uno de los siguientes esquemas de reacción contiene uno o más errores. ¿Qué está incorrecto en cada caso? ¿Cómo corregiría cada esquema?



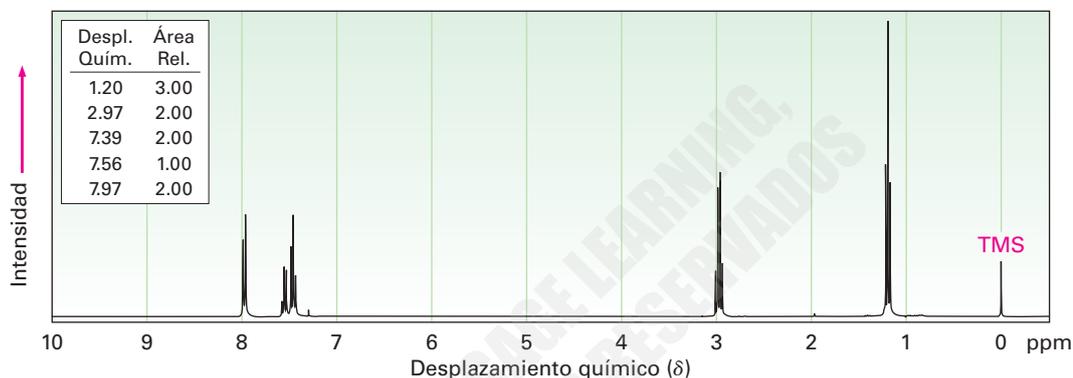
- 19.77 La 6-metil-5-hepten-2-ona es un constituyente del aceite del té de limón. ¿Cómo puede sintetizar esta sustancia a partir del 4-oxopentanoato de metilo?



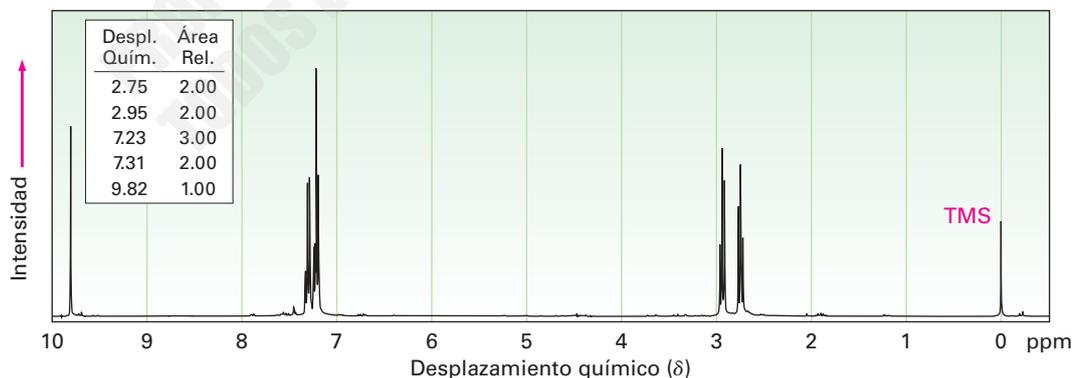
- 19.78 El tamoxifeno es un fármaco utilizado en el tratamiento de cáncer de mama. ¿Cómo prepararía el tamoxifeno a partir del benceno, la siguiente cetona y cualesquiera otros reactivos necesarios?



- 19.79** El compuesto **A**,  $MM = 86$ , muestra una absorción en IR en  $1730\text{ cm}^{-1}$  y un espectro de  $^1\text{H-RMN}$  muy sencillo con señales en  $9.7\ \delta$  ( $^1\text{H}$ , singulete) y  $1.2\ \delta$  ( $9\text{H}$ , singulete). Proponga una estructura para **A**.
- 19.80** El compuesto **B** es isomérico con **A** (problema 19.79) y muestra un pico de IR en  $1715\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de **B** tiene picos en  $2.4\ \delta$  ( $1\ \text{H}$ , septeto,  $J = 7\ \text{Hz}$ ),  $2.1\ \delta$  ( $3\ \text{H}$ , singulete) y  $1.2\ \delta$  ( $6\ \text{H}$ , doblete,  $J = 7\ \text{Hz}$ ). ¿Cuál es la estructura de **B**?
- 19.81** El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  mostrado es el de un compuesto con la fórmula  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ . ¿Cuántos enlaces dobles y/o anillos contiene este compuesto? Si el compuesto desconocido tiene una absorción IR en  $1690\text{ cm}^{-1}$ , ¿cuál es su estructura probable?



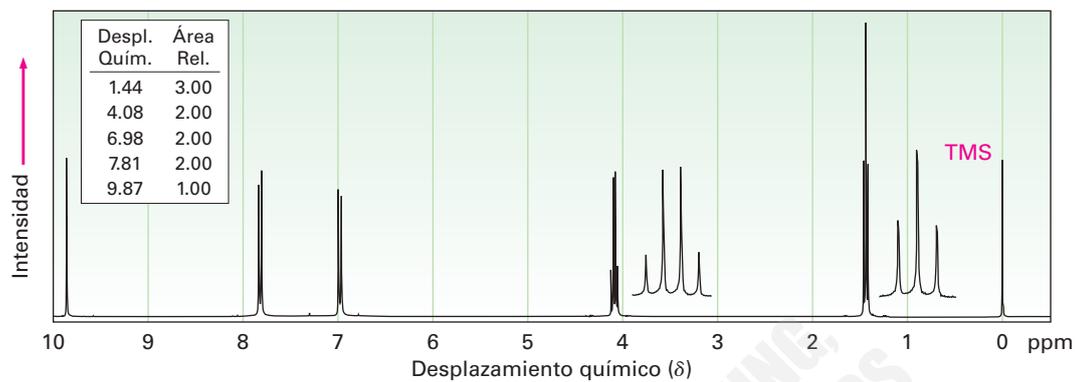
- 19.82** El espectro de  $^1\text{H-RMN}$  mostrado es el de un compuesto isomérico con el del problema 19.81. Este isómero tiene una absorción en IR en  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Proponga una estructura. [Nota: los protones del aldehído ( $\text{CHO}$ ) con frecuencia muestran constantes de acoplamiento bajas con los hidrógenos adyacentes, así que el desdoblamiento de las señales del aldehído no es siempre aparente.]



19.83 Proponga estructuras para las cetonas o los aldehídos que tengan los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

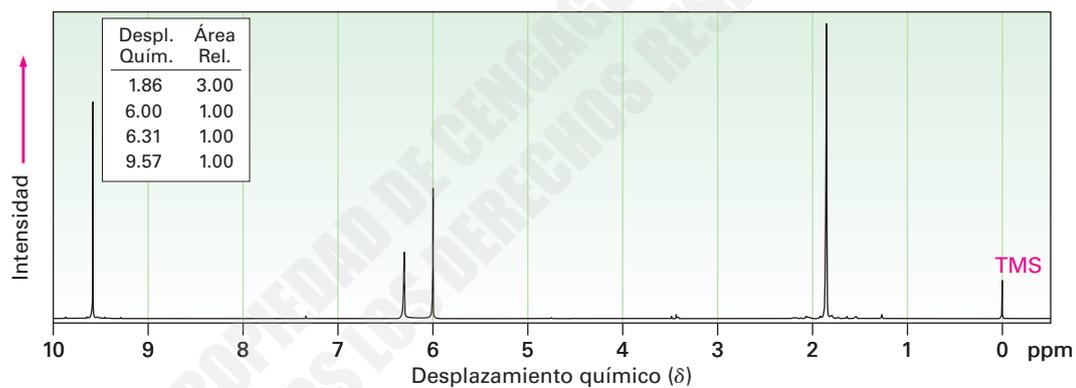
(a)  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$

IR:  $1695\text{ cm}^{-1}$



(b)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$

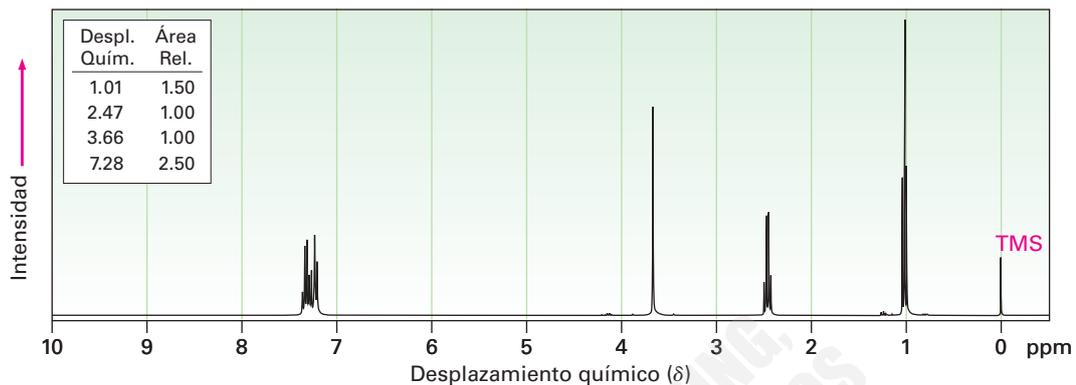
IR:  $1690\text{ cm}^{-1}$



**19.84** Proponga estructuras para las cetonas o los aldehídos que tengan los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

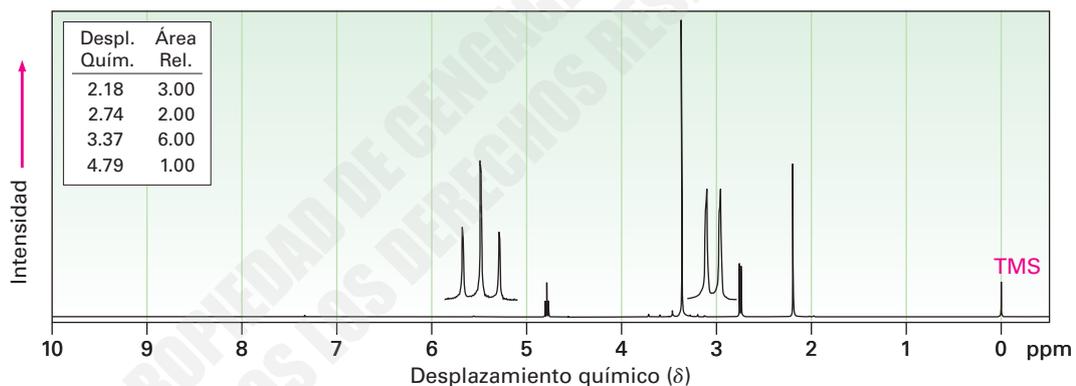
(a)  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$

IR:  $1710\text{ cm}^{-1}$

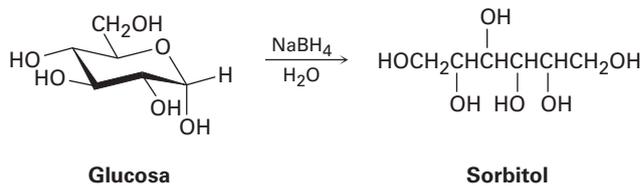


(b)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$

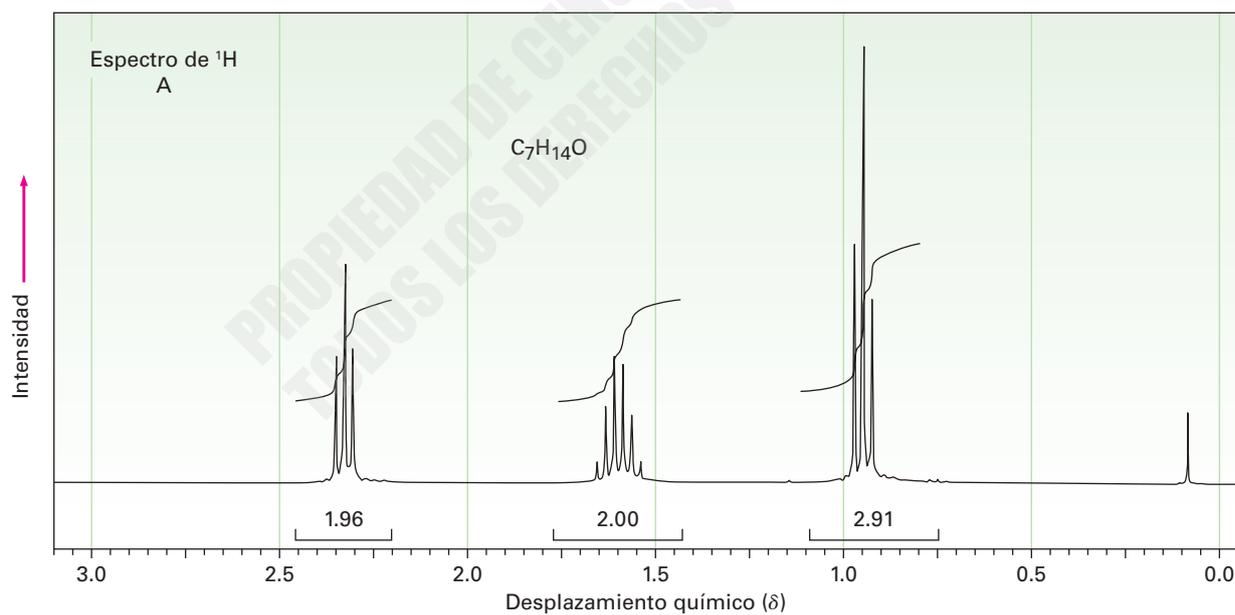
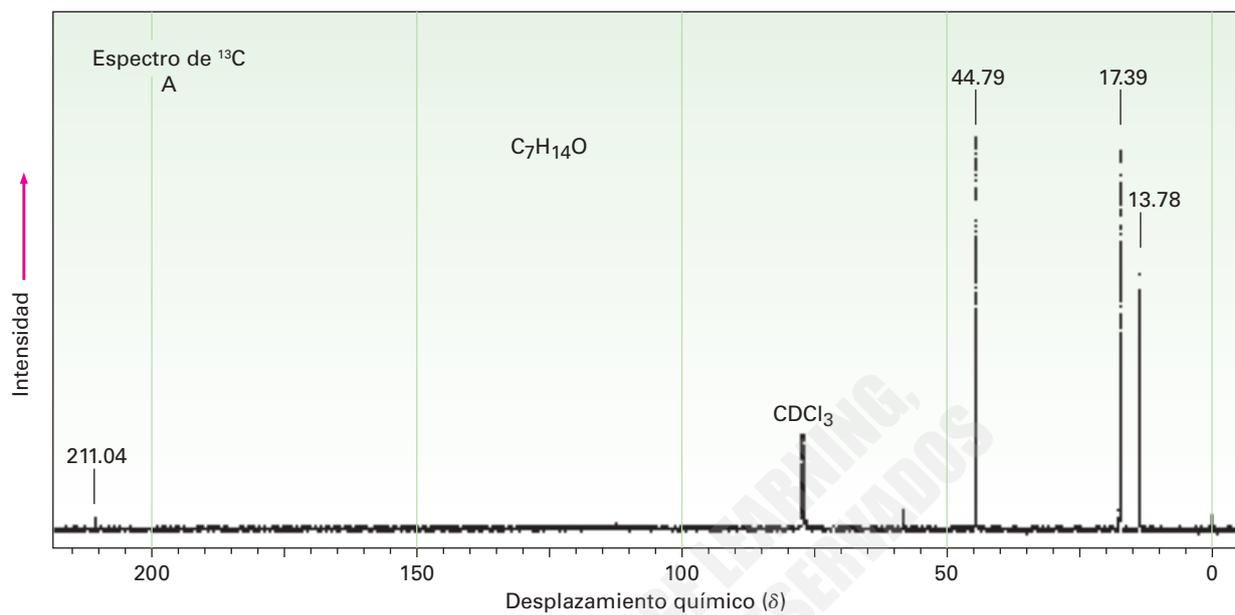
IR:  $1715\text{ cm}^{-1}$

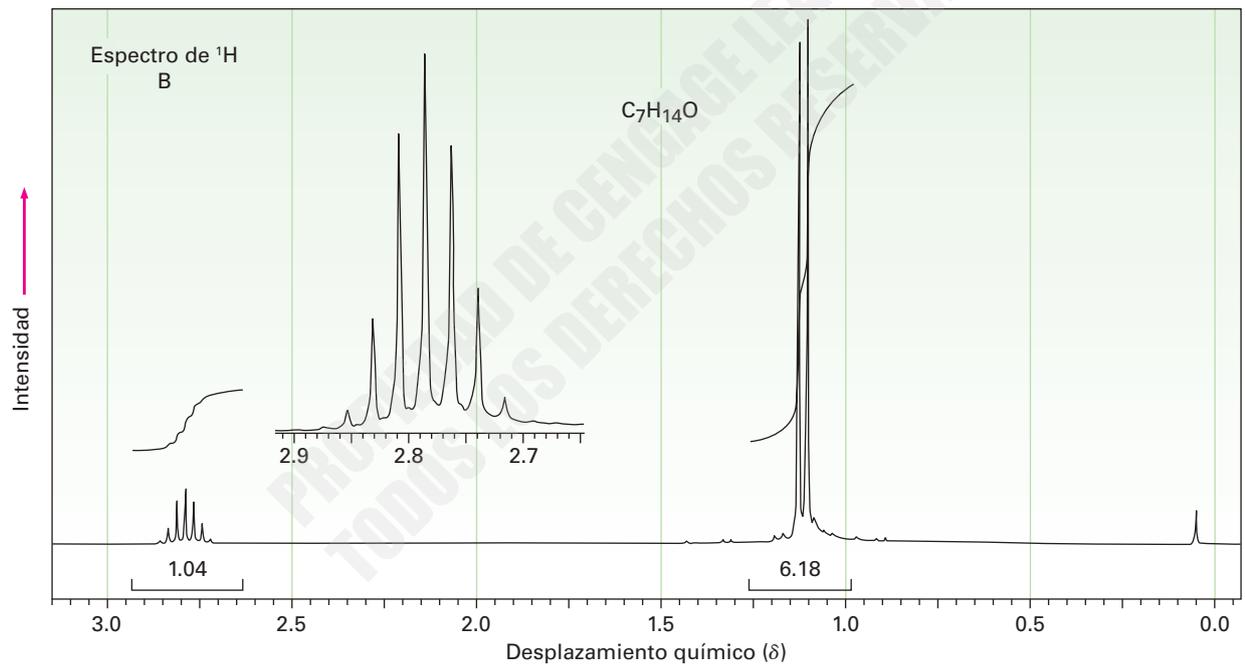
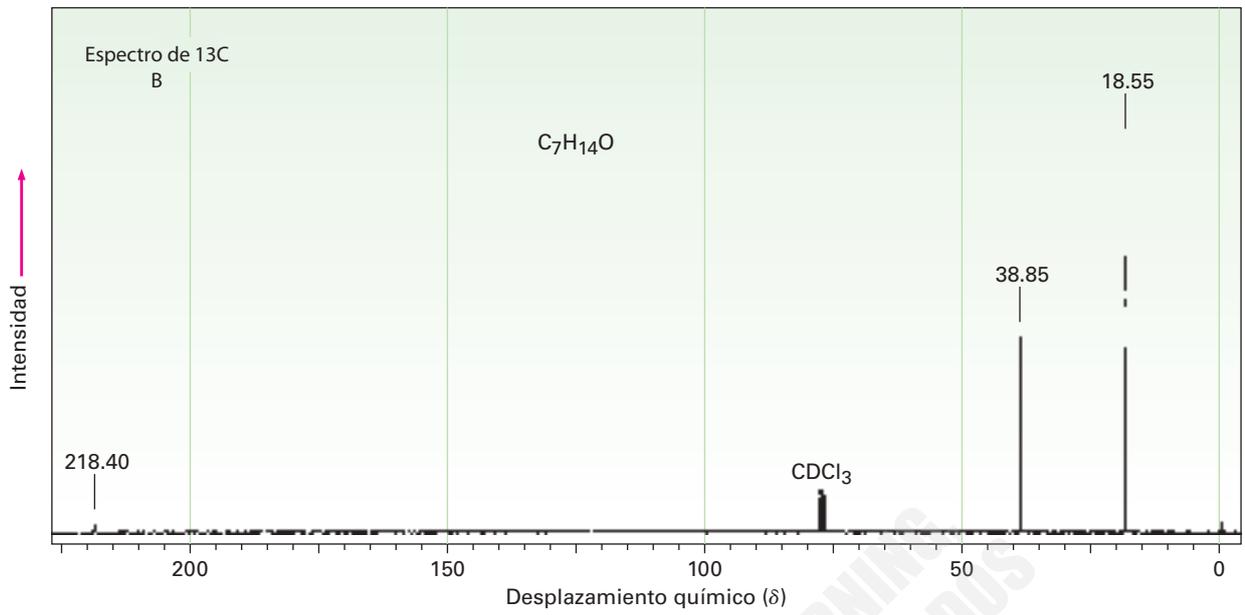


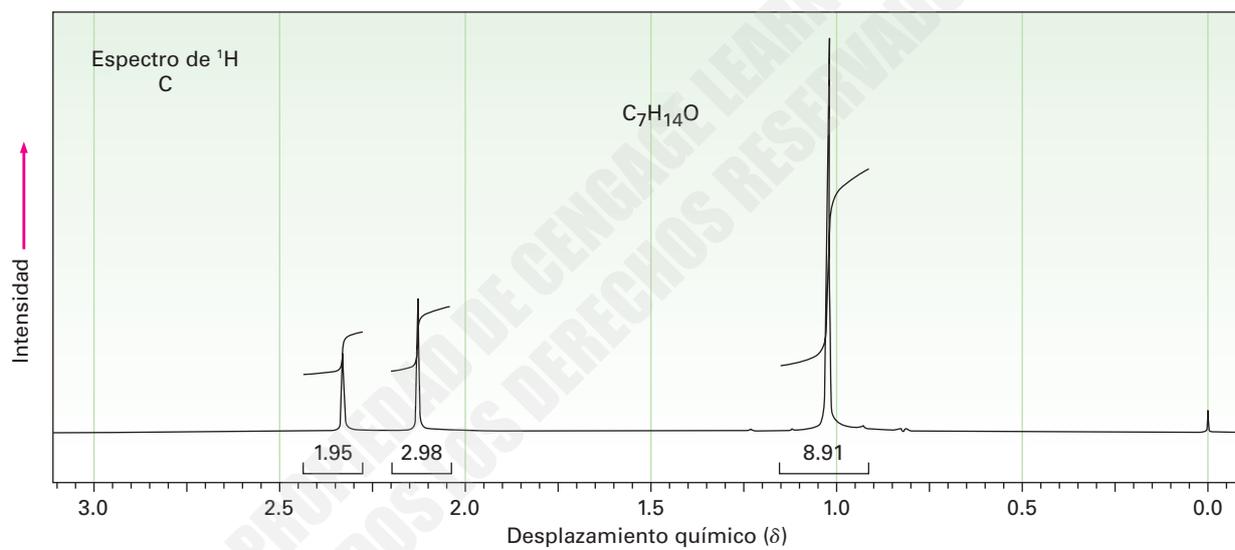
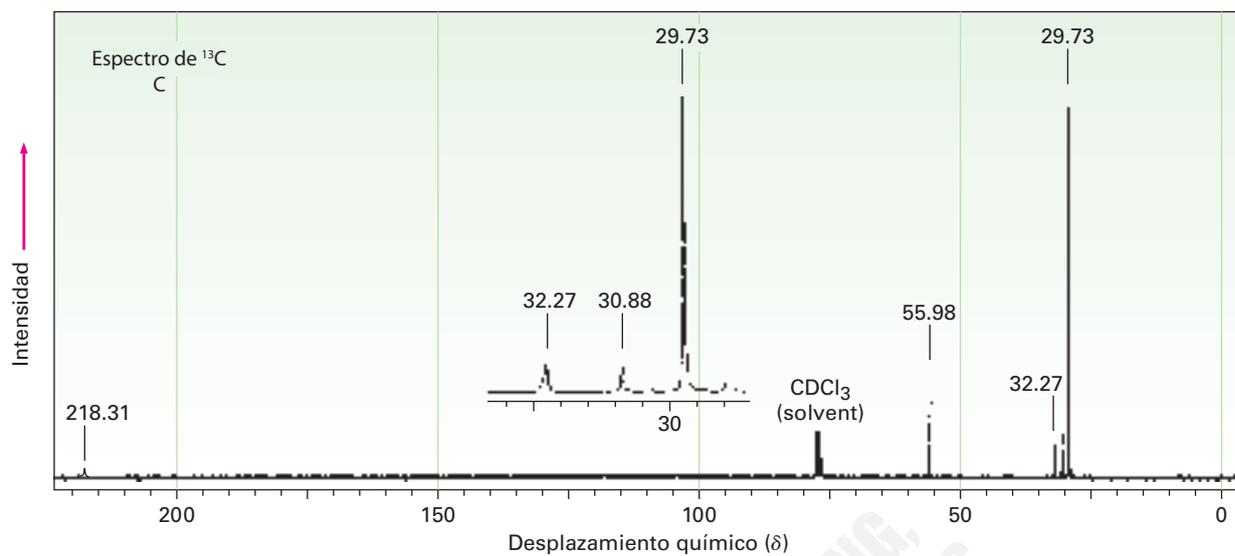
**19.85** Cuando la glucosa (problema 19.52) se trata con  $\text{NaBH}_4$ , ocurre una reacción para producir *sorbitol*, un polialcohol utilizado comúnmente como un aditivo alimenticio. Muestre cómo ocurre esta reducción.



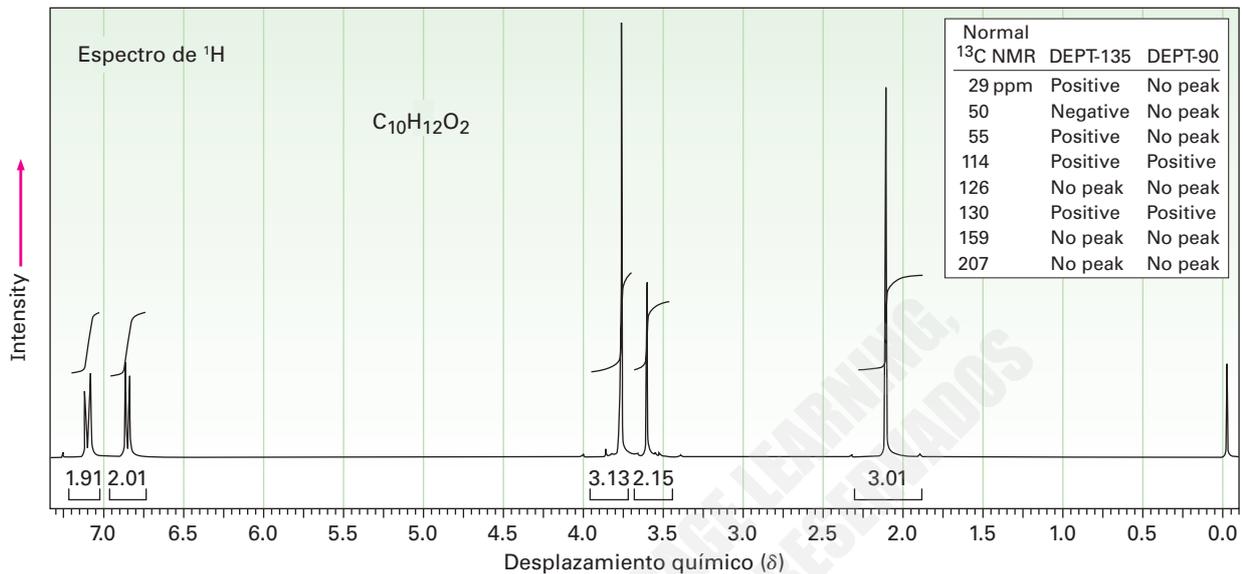
19.86 A continuación, se muestran los espectros de RMN de proton y carbono de tres cetonas isoméricas con la fórmula  $C_7H_{14}O$ . Asigne una estructura para cada par de espectros.







- 19.87** A continuación se muestra el espectro de protones de RMN de un compuesto cuya fórmula es  $C_{10}H_{12}O_2$ . El espectro infrarrojo presenta una banda fuerte a  $1711\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados normales del espectro  $^{13}C$ -RMN se tabulan junto con la información de DEPT-135 y DEPT-90. Dibuje la estructura de este compuesto.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 20

Ácidos carboxílicos  
y nitrilos

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

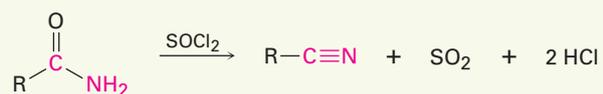
PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING,  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido

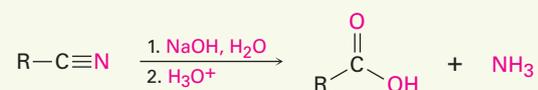


(b) Deshidratación de amidas

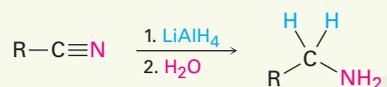


3. Reacciones de nitrilos (sección 20.7)

(a) Hidrólisis para producir ácidos carboxílicos



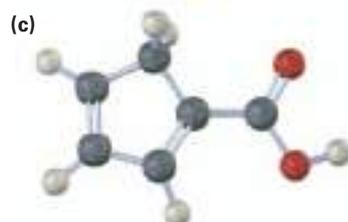
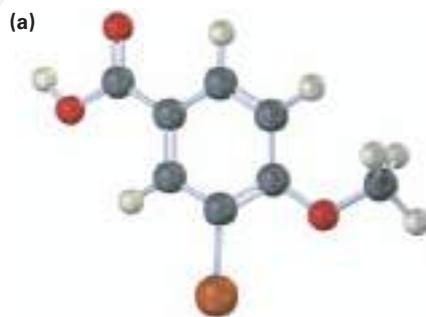
(b) Reducción para producir aminas primarias



(c) Reacción con reactivos de Grignard para producir cetonas

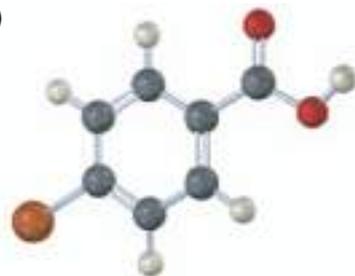
**EJERCICIOS****VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA**

(Los problemas 20.1 a 20.16 aparecen dentro del capítulo.)

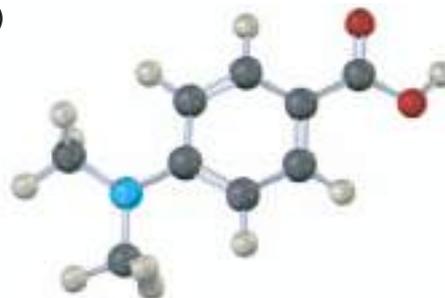
**20.17** Dé los nombres IUPAC para los siguientes ácidos carboxílicos (café rojizo = Br):

- 20.18 ¿Esperaría que los siguientes ácidos carboxílicos sean más ácidos o menos ácidos que el ácido benzoico? Explique. (Café rojizo = Br.)

(a)



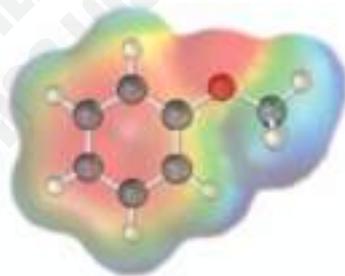
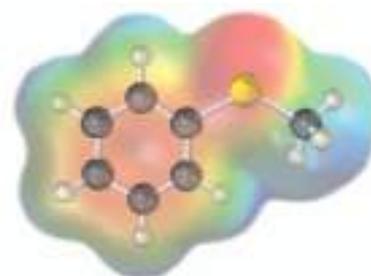
(b)



- 20.19 El siguiente ácido carboxílico no puede prepararse a partir de un halogenuro de alquilo por la ruta de la hidrólisis del nitrilo o por la ruta de la carboxilación de Grignard. Explique a que se debe esta dificultad.

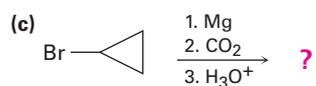
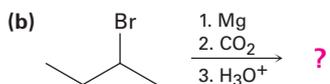
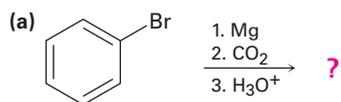


- 20.20 Se muestran los mapas de potencial electrostático del anisol y del tioanisol. ¿Cuál piensa que es un ácido más fuerte, el ácido *p*-metoxibenzoico o el ácido *p*-(metiltio) benzoico? Explique su razonamiento.

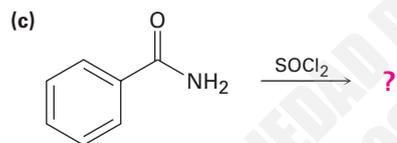
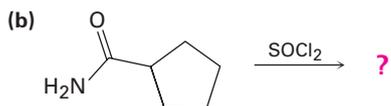
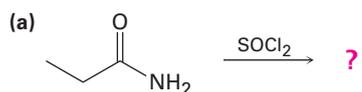
Anisol ( $C_6H_5OCH_3$ )Tioanisol ( $C_6H_5SCH_3$ )

### PROBLEMAS DE MECANISMOS

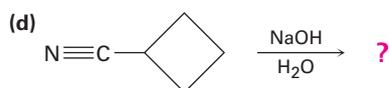
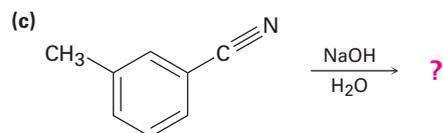
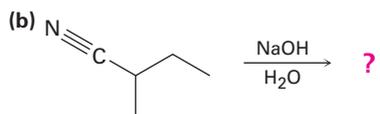
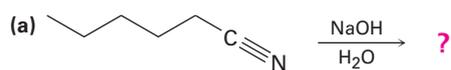
20.21 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



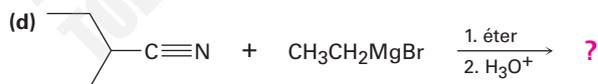
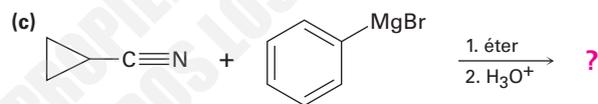
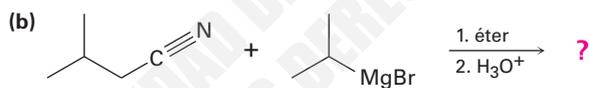
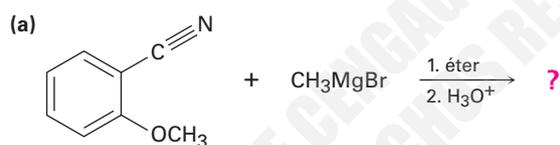
20.22 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



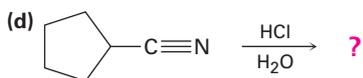
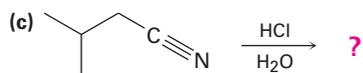
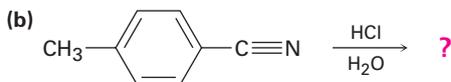
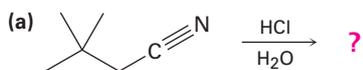
**20.23** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



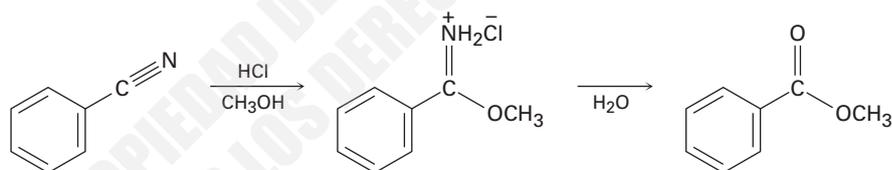
**20.24** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



**20.25** La hidrólisis catalizada por ácido de un nitrilo para dar un ácido carboxílico ocurre por la protonación inicial del átomo de nitrógeno, seguida por la adición nucleofílica de agua. Revise el mecanismo de la hidrólisis de nitrilos catalizada por una base en la sección 20.7 y escriba todos los pasos involucrados en la reacción catalizada por un ácido, utilizando flechas curvas para representar el flujo de electrones en cada paso.



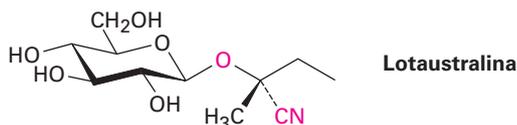
**20.26** Los nitrilos pueden convertirse directamente en ésteres mediante la reacción de Pinner, en donde primero se produce un iminoéster en forma de sal que se aísla y después se trata con agua para obtener el producto final. Proponga un mecanismo para la reacción de Pinner utilizando flechas curvas para mostrar el flujo de electrones en cada paso.



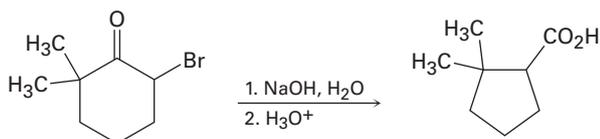
**20.27** Los compuestos que se encuentran en estado natural llamados *glucósidos cianogénicos*, como la lotaustralina, liberan cianuro de hidrógeno, HCN, cuando se tratan con ácido acuoso. La reacción ocurre por la hidrólisis de la unión del acetal para formar una cianohidrina, la cual expulsa el HCN y da un compuesto carbonílico.

(a) Muestre el mecanismo de la hidrólisis del acetal y la estructura de la cianohidrina que resulta.

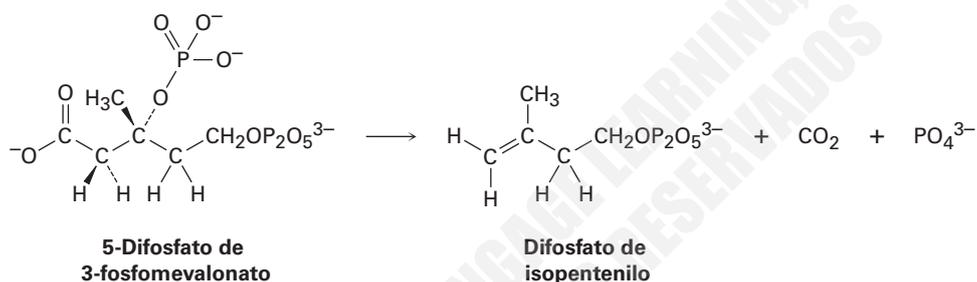
(b) Proponga un mecanismo para la pérdida del HCN y muestre la estructura del compuesto carbonílico que se forma.



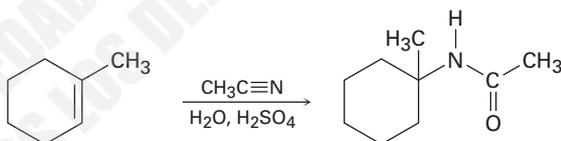
- 20.28** La 2-bromo-6,6-dimetilciclohexanona da el ácido 2,2-dimetilciclopentanocarboxílico cuando se trata con NaOH acuoso seguido por la acidificación, un proceso llamado reacción de Favorskii. Proponga un mecanismo.



- 20.29** En las plantas, los *terpenos* **sección 27-5**, se biosintetizan por una ruta que comprende la pérdida de CO<sub>2</sub> del 5-difosfato de 3-fosfomevalonato para producir difosfato de isopentenilo. Utilice flechas curvas para mostrar el mecanismo de esta reacción.



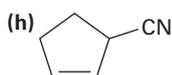
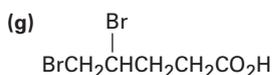
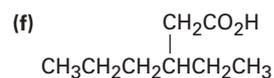
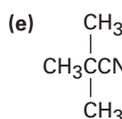
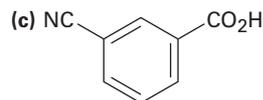
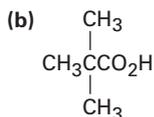
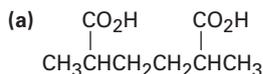
- 20.30** En la reacción de Ritter, un alqueno reacciona con un nitrilo en presencia de ácido sulfúrico acuoso fuerte para producir una amida. Proponga un mecanismo.



## PROBLEMAS ADICIONALES

### Nomenclatura de ácidos carboxílicos y nitrilos

- 20.31** Dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos:

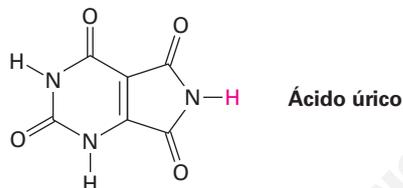


- 20.32** Dibuje las estructuras que correspondan a los nombres IUPAC siguientes:
- (a) Ácido *cis*-1,2-ciclohexandicarboxílico
  - (b) Ácido heptanodioico
  - (c) Ácido 2-hexen-4-inoico
  - (d) Ácido 4-etil-2-propiloctanoico
  - (e) Ácido 3-cloroftálico
  - (f) Ácido trifenilacético
  - (g) 2-Ciclobutencarbonitrilo
  - (h) *m*-Benzoilbenzonitrilo
- 20.33** Dibuje y nombre los siguientes:
- (a) Los ocho ácidos carboxílicos con la fórmula  $C_6H_{12}O_2$
  - (b) Los tres nitrilos con la fórmula  $C_5H_7N$
- 20.34** La pregabalina, comercializada como Lyrica, es un fármaco anticonvulsivo que también es eficaz en el tratamiento del dolor crónico. El nombre IUPAC de la pregabalina es ácido (*S*)-3-(aminometil)-5-metilhexanoico (Un grupo aminometil es  $-CH_2NH_2$ .) Dibuje la estructura de la pregabalina.
- 20.35** El ácido isocítrico, un intermediario en el ciclo del ácido cítrico del metabolismo de los alimentos, tiene el nombre sistemático ácido (*2R,3S*)-3-carboxi-2-hidroxipentanodioico. Dibuje la estructura.

### Acidez de los ácidos carboxílicos

- 20.36** Ordene los compuestos en cada uno de los siguientes conjuntos en orden creciente de acidez.
- (a) Ácido acético, ácido oxálico, ácido fórmico
  - (b) Ácido *p*-bromobenzoico, ácido *p*-nitrobenzoico, ácido 2,4-dinitrobenzoico
  - (c) Ácido fluoroacético, ácido 3-fluoropropanoico, ácido yodoacético
- 20.37** Arregle los compuestos en cada uno de los siguientes conjuntos en orden creciente de basicidad:
- (a) Acetato de magnesio, hidróxido de magnesio, bromuro de metilmagnesio
  - (b) Benzoato de sodio, *p*-nitrobenzoato de sodio, acetiluro de sodio
  - (c) Hidróxido de litio, etóxido de litio, formiato de litio
- 20.38** Calcule los  $pK_a$  para los siguientes ácidos:
- (a) Ácido láctico,  $K_a = 8.4 \times 10^{-4}$
  - (b) Ácido acrílico,  $K_a = 5.6 \times 10^{-6}$
- 20.39** Calcule las  $K_a$  para los siguientes ácidos:
- (a) Ácido cítrico,  $pK_a = 3.14$
  - (b) Ácido tartárico,  $pK_a = 2.98$

- 20.40** El ácido tioglicólico,  $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , una sustancia utilizada en los agentes depilatorios (eliminadores de vello) tiene un  $\text{p}K_a = 3.42$ . ¿Cuál es el porcentaje de disociación del ácido tioglicólico en una disolución reguladora a  $\text{pH} = 3.0$ ?
- 20.41** En los humanos, el producto final de la degradación de la purina del ADN es el ácido úrico,  $K_a = 5.61$ , el cual se excreta en la orina. ¿Cuál es el porcentaje de disociación del ácido úrico en la orina en un  $\text{pH}$  típico = 6.0? ¿Por qué piensa que el ácido úrico es ácido aun cuando no tiene un grupo  $\text{CO}_2\text{H}$ ?



- 20.42** Aquí se muestra alguna información del  $\text{p}K_a$  de ácidos dibásicos sencillos. ¿Cómo puede explicar el hecho de que la diferencia entre la primera y la segunda constantes de ionización disminuye con el aumento de la distancia entre los grupos carboxilo?

Nombre	Estructura	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$
Oxálico	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	1.2	4.2
Succínico	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4.2	5.6
Adípico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	4.4	5.4

### Reacciones de ácidos carboxílicos y nitrilos

- 20.43** ¿Cómo puede convertir el ácido butanoico en los siguientes compuestos? Escriba cada paso mostrando los reactivos necesarios.
- (a) 1-Butanol (b) 1-Bromobutano (c) Ácido pentanoico  
(d) 1-Buteno (e) Octano
- 20.44** ¿Cómo puede convertir en ácido butanoico cada uno de los siguientes compuestos? Escriba cada paso mostrando todos los reactivos.
- (a) 1-Butanol (b) 1-Bromobutano (c) 1-Buteno  
(d) 1-Bromopropano (e) 4-Octeno
- 20.45** ¿Cómo puede convertir el butanonitrilo en los siguientes compuestos? Escriba cada paso mostrando los reactivos necesarios.
- (a) 1-Butanol (b) Butilamina (c) 2-Metil-3-hexanona
- 20.46** ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos a partir del benceno? En cada caso se requiere más de un paso.
- (a) Ácido *m*-clorobenzoico (b) Ácido *p*-bromobenzoico  
(c) Ácido fenilacético,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

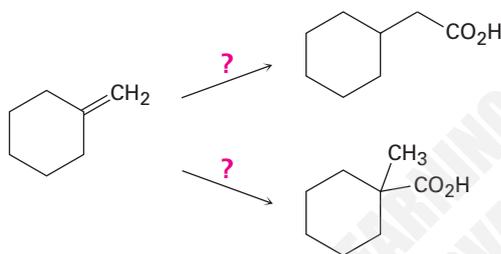
**20.47** Prediga los productos de la reacción del ácido *p*-metilbenzoico con cada uno de los siguientes reactivos:

- (a)  $\text{LiAlH}_4$ , después  $\text{H}_3\text{O}^+$       (b) *N*-Bromosuccinimida en  $\text{CCl}_4$   
 (c)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  en éter, después  $\text{H}_3\text{O}^+$     (d)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

**20.48** Utilizando el  $^{13}\text{C}$  como su única fuente de carbono marcado, junto con cualesquiera otros reactivos necesarios, ¿cómo prepararía los siguientes compuestos?

- (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$     (b)  $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

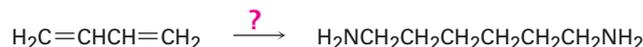
**20.49** ¿Cómo realizaría las siguientes transformaciones?



**20.50** ¿Cuál método —carboxilación de Grignard o hidrólisis de nitrilos— utilizaría para cada una de las siguientes reacciones? Explique su respuesta.



**20.51** La 1,6-hexanodiamina, una materia prima necesaria para la preparación del nailon, puede prepararse a partir del 1,3-butadieno. ¿Cómo lograría esta síntesis?

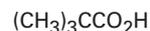
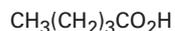


**20.52** El ácido 3-metil-2-hexenoico (mezcla de los isómeros *E* y *Z*) ha sido identificado como la sustancia responsable del olor del sudor humano. Sintetice el compuesto a partir de materias primas que tengan cinco carbonos o menos.

### Espectroscopía

**20.53** Proponga una estructura para un compuesto  $C_6H_{12}O_2$  que se disuelva en NaOH diluido y que muestre el siguiente espectro de  $^1H$ -RMN: 1.08  $\delta$  (9 H, singlete), 2.2  $\delta$  (2 H, singlete) y 11.2  $\delta$  (1 H, singlete).

**20.54** ¿Qué método espectroscópico puede utilizar para distinguir entre los siguientes tres ácidos isoméricos? Diga qué aspectos característicos esperaría para cada ácido.

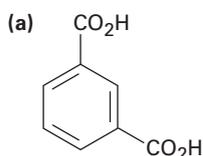


Ácido pentanoico

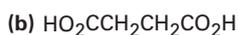
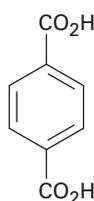
Ácido 3-metilbutanoico

Ácido 2,2-dimetilpropanoico

**20.55** ¿Cómo utilizaría la RMN (de  $^{13}C$  o de  $^1H$ ) para distinguir entre los siguientes pares de isómeros?



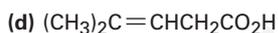
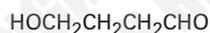
y



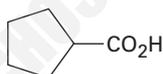
y



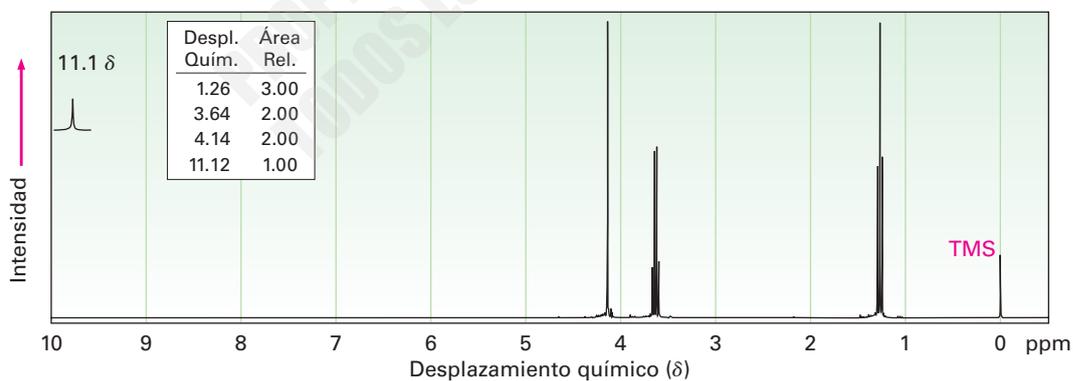
y



y

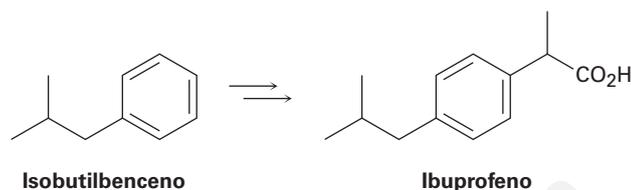


**20.56** El compuesto **A**,  $C_4H_8O_3$ , tiene absorciones en IR en 1710 y de 2500 a  $3100\text{ cm}^{-1}$  y tiene el espectro de  $^1H$ -RMN que se muestra. Proponga una estructura para **A**.

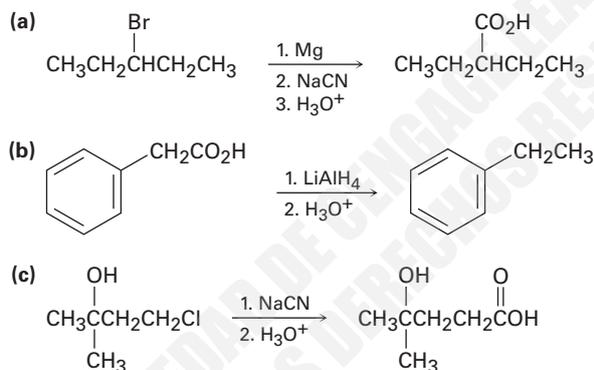


### Problemas generales

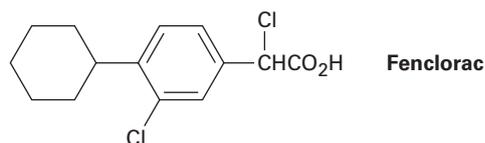
- 20.57** Un químico que necesitaba el ácido 2,2-dimetilpentanoico decidió sintetizar un poco mediante la reacción del 2-cloro-2-metilpentano con NaCN, seguida por la hidrólisis del producto. Sin embargo, después que realizó la secuencia de la reacción no pudo encontrar nada del producto deseado. ¿Qué supone que realizó de manera incorrecta?
- 20.58** Muestre cómo podría preparar el agente antiinflamatorio ibuprofeno comenzando con el isobutilbenceno. Se necesita más de un paso.



- 20.59** Los siguientes esquemas sintéticos tienen al menos un error. ¿Qué está incorrecto en cada uno?



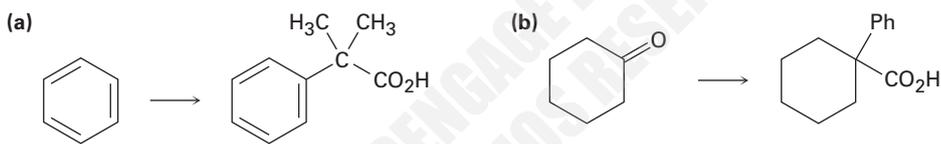
- 20.60** El ácido *p*-aminobenzoico (PABA) se utiliza ampliamente como agente protector solar. Proponga una síntesis del PABA a partir del tolueno.
- 20.61** Proponga una síntesis del fármaco antiinflamatorio Fenclorac a partir del fenilciclohexano.



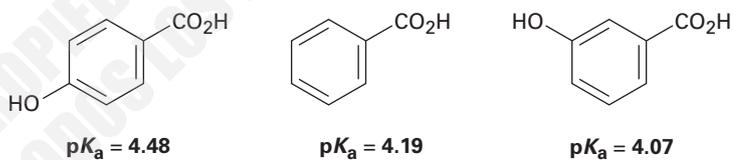
- 20.62** A continuación se dan los  $pK_a$  de cinco ácidos benzoicos *p*-sustituídos ( $YC_6H_4CO_2H$ ). Clasifique los benenos sustituidos correspondientes ( $YC_6H_5$ ) en orden creciente de reactividad frente a la sustitución electrofílica aromática. Si el ácido benzoico tiene un  $pK_a = 4.19$ , ¿cuáles de los sustituyentes son activadores y cuáles son desactivadores?

Sustituyente Y	$pK_a$ de $Y-C_6H_4-CO_2H$
$-Si(CH_3)_3$	4.27
$-CH=CHC\equiv N$	4.03
$-HgCH_3$	4.10
$-OSO_2CH_3$	3.84
$-PCl_2$	3.59

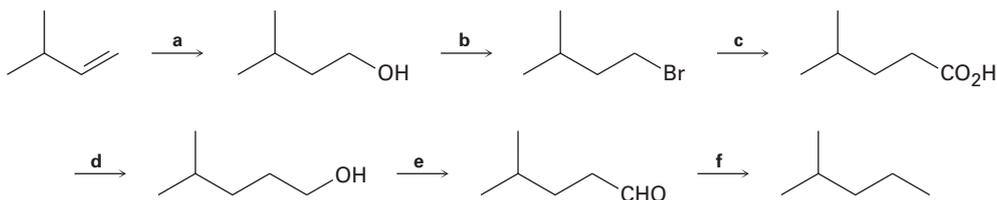
- 20.63** ¿Cómo realizaría las siguientes transformaciones? En cada caso se requiere más de un paso.



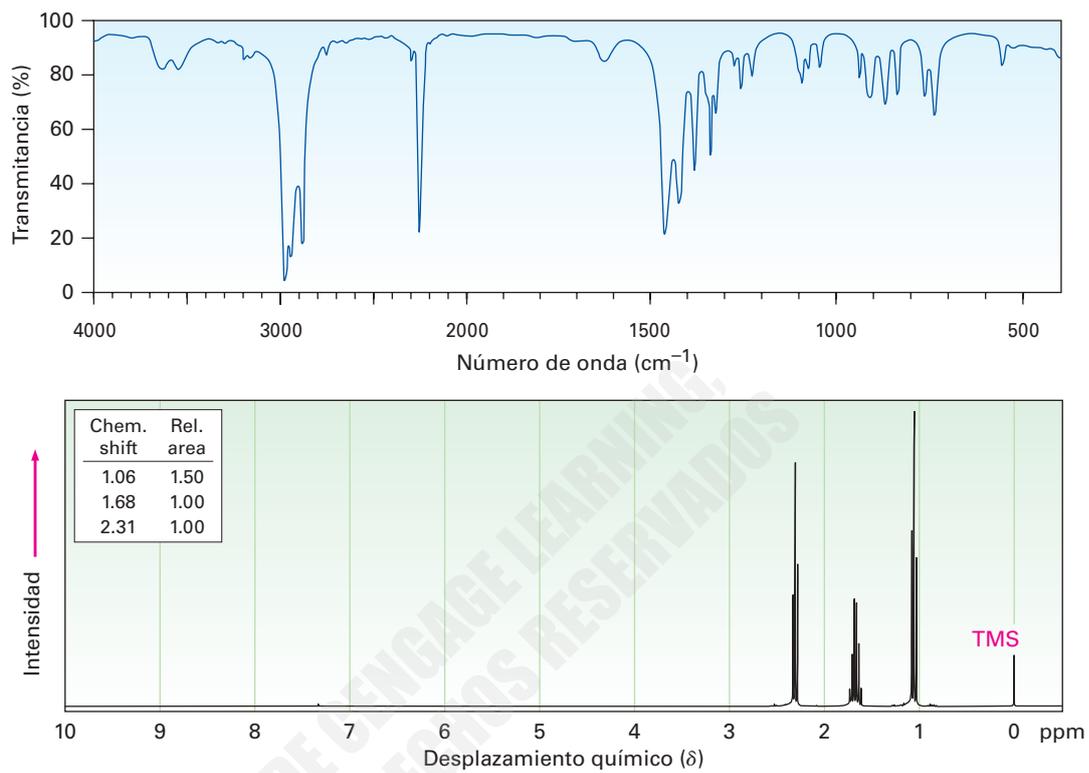
- 20.64** Se han medido los siguientes valores de  $pK_a$ . Explique por qué un grupo hidroxilo en la posición para disminuye la acidez mientras que un grupo hidroxilo en la posición meta aumenta la acidez.



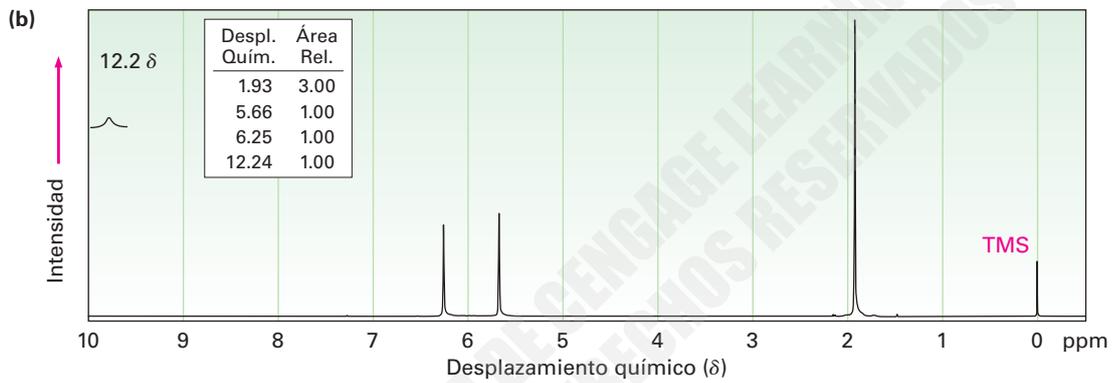
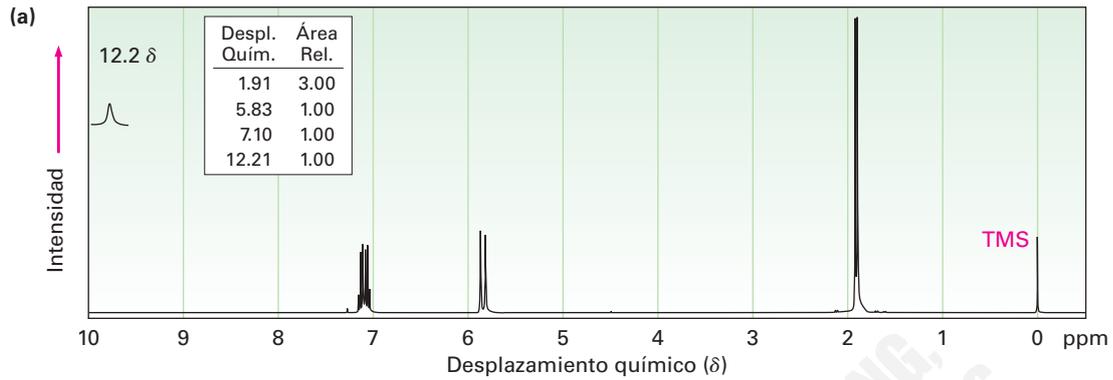
- 20.65** Identifique los reactivos a–f faltantes en el siguiente esquema:



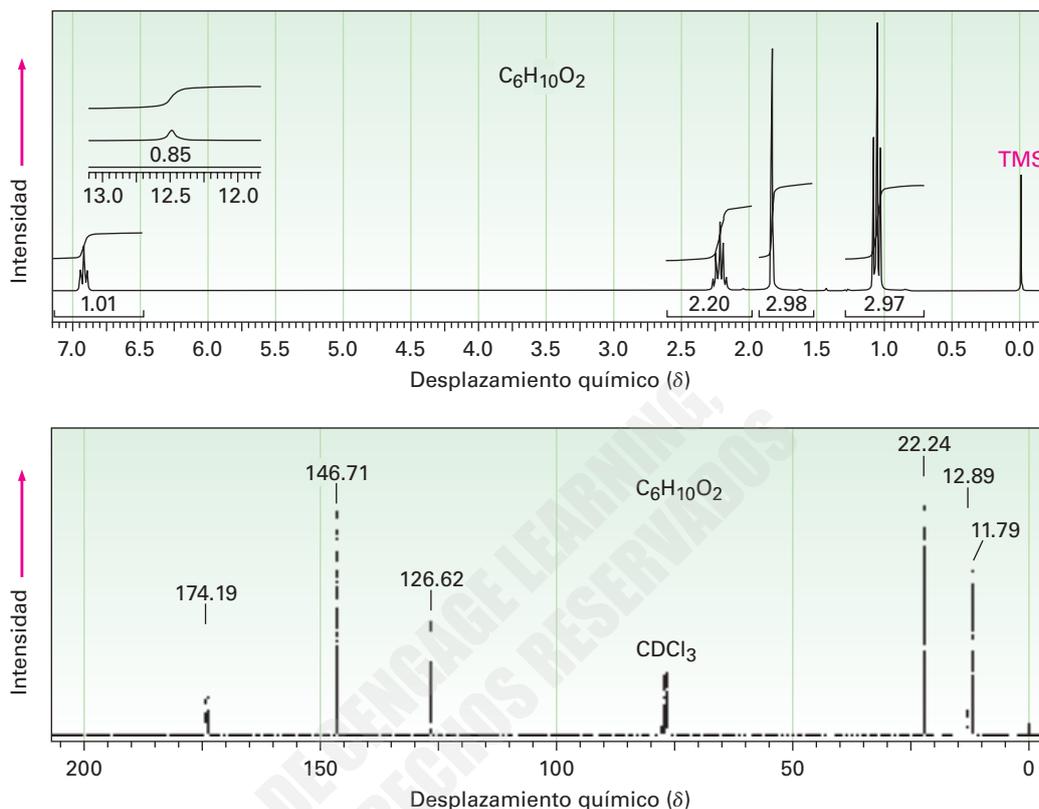
20.66 Proponga una estructura para un compuesto,  $C_4H_7N$ , que tiene los siguientes espectros de IR y de  $^1H$ -RMN:



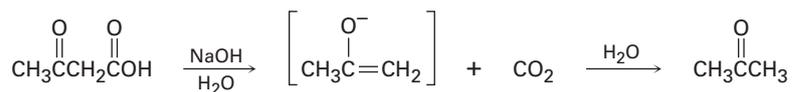
**20.67** Los dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN aquí mostrados pertenecen al ácido crotonico *trans*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$  y al ácido metacrílico  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]$ . ¿Cuál espectro corresponde a cada ácido? Explique.



- 20.68** Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , que se muestran a continuación, pertenecen a un compuesto con la fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Proponga una estructura para este compuesto.



- 20.69** Proponga estructuras para los ácidos carboxílicos que muestren los siguientes picos en sus espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN. Suponga que los tipos de carbonos ( $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $4^\circ$ ) han sido asignados por RMN-DEPT.
- (a)  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ : 25.5  $\delta$  ( $2^\circ$ ), 25.9  $\delta$  ( $2^\circ$ ), 29.0  $\delta$  ( $2^\circ$ ), 43.1  $\delta$  ( $3^\circ$ ), 183.0  $\delta$  ( $4^\circ$ )
- (b)  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ : 21.4  $\delta$  ( $1^\circ$ ), 128.3  $\delta$  ( $4^\circ$ ), 129.0  $\delta$  ( $3^\circ$ ), 129.7  $\delta$  ( $3^\circ$ ), 143.1  $\delta$  ( $4^\circ$ ), 168.2  $\delta$  ( $4^\circ$ )
- 20.70** Los ácidos carboxílicos que tienen un segundo grupo carbonilo alejado a dos átomos pierden  $\text{CO}_2$  (se *descarboxilan*) a través de un ion enolato intermediario cuando se tratan con una base. Escriba el mecanismo de esta reacción de descarboxilación utilizando flechas curvas para mostrar el flujo electrónico en cada paso.



Un ion enolato

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 21

**Derivados de los ácidos  
carboxílicos: reacciones  
de sustitución  
nucleofílica en el grupo  
acilo**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

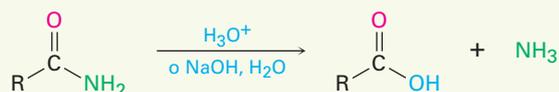
 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido

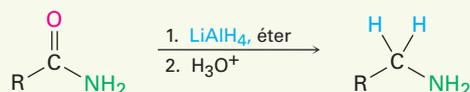


## 5. Reacciones de amidas (sección 21.7)

(a) Hidrólisis para producir ácidos



(b) Reducción para producir aminas



## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

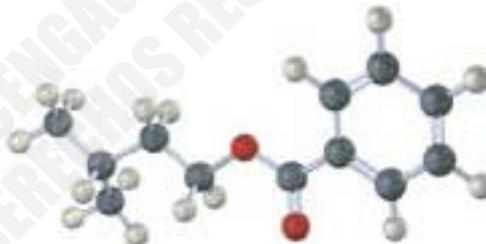
(Los problemas 21.1 a 21.26 aparecen dentro del capítulo.)

21.27 Nombre los siguientes compuestos:

(a)



(b)

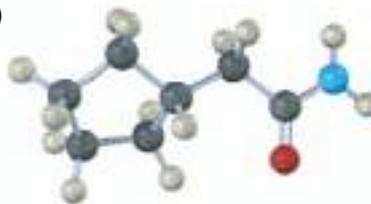


21.28 ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos comenzando con un ácido carboxílico apropiado y cualesquiera otros reactivos necesarios? (Café rojizo = Br.)

(a)



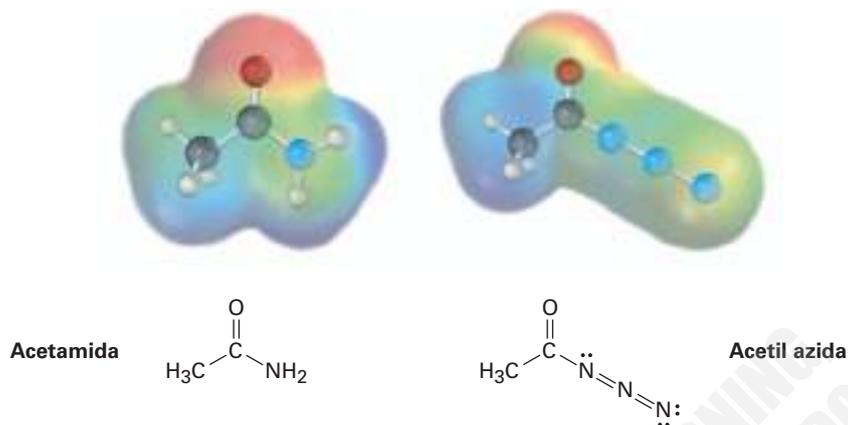
(b)



21.29 La siguiente estructura representa un ion alcóxido tetraédrico intermedio formado por la adición de un nucleófilo a un derivado de ácido carboxílico. Identifique el nucleófilo, el grupo saliente, el derivado de ácido inicial y el producto final (verde = Cl).

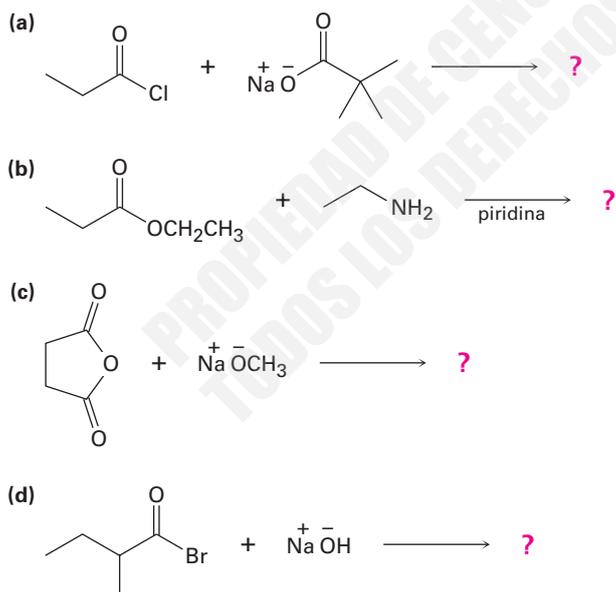


21.30 Se muestran los mapas de potencial electrostático de una amida típica (acetamida) y de una acil azida (acetil azida). ¿Cuál de las dos piensa usted que es más reactiva en las reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo? Explique.

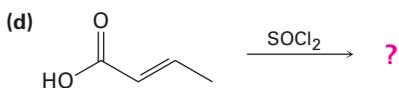
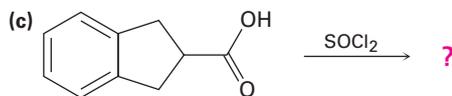
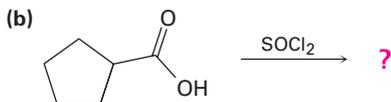
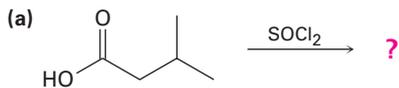


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

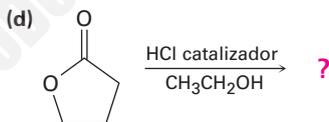
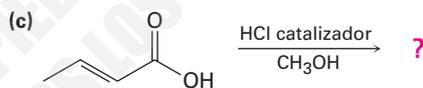
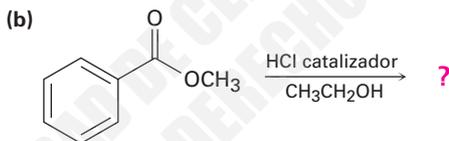
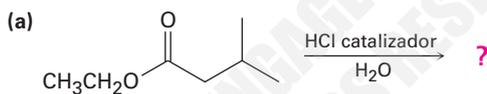
21.31 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



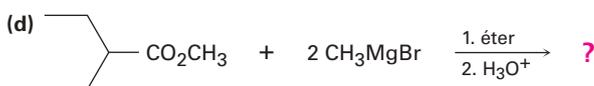
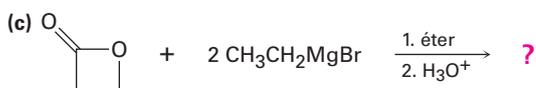
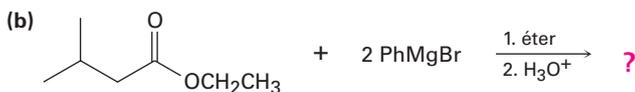
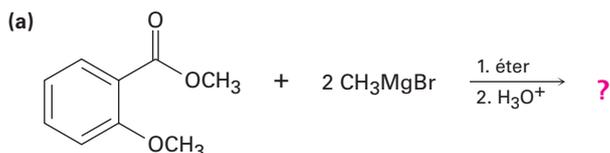
21.32 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



21.33 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



21.34 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



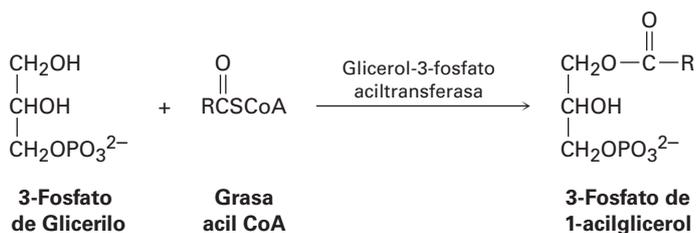
21.35 Los anhídridos mixtos provenientes del ácido pivalico se utilizan frecuentemente para formar enlaces amida entre aminoácidos. A diferencia de un anhídrido simétrico, esta reacción es altamente regioselectiva, por lo que el nucleófilo solo se añade al carbonilo del aminoácido. Proponga los mecanismos para explicar la siguiente reacción y su regioselectividad.



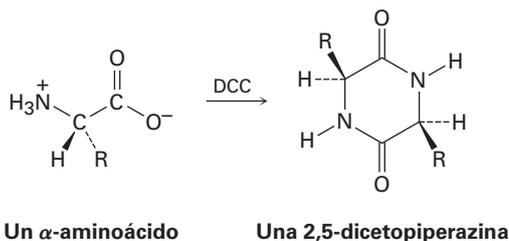
**Anhídridos de Pivaloilo mixto/aminoácido**

21.36 Cuando se añade 4-dimetilaminopiridina (DMAP) en cantidades catalíticas al anhídrido acético y a un alcohol, ésta incrementa significativamente la tasa de formación de ésteres. El proceso comienza con la reacción entre el anhídrido acético y DMAP para formar un intermediario altamente reactivo de cetilpiridinio que es más reactivo que el anhídrido acético. Proponga un mecanismo para este proceso, no olvide incluir la formación y reacción del cetilpiridinio.

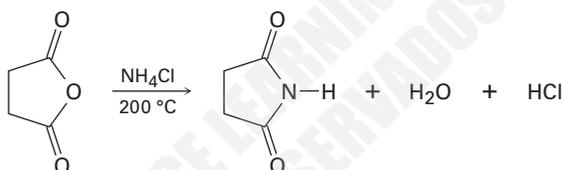
21.37 Las grasas se biosintetizan a partir del 3-fosfato de glicerilo y de la grasa acil CoA por una secuencia de reacción que comienza con el siguiente paso. Muestre el mecanismo de la reacción.



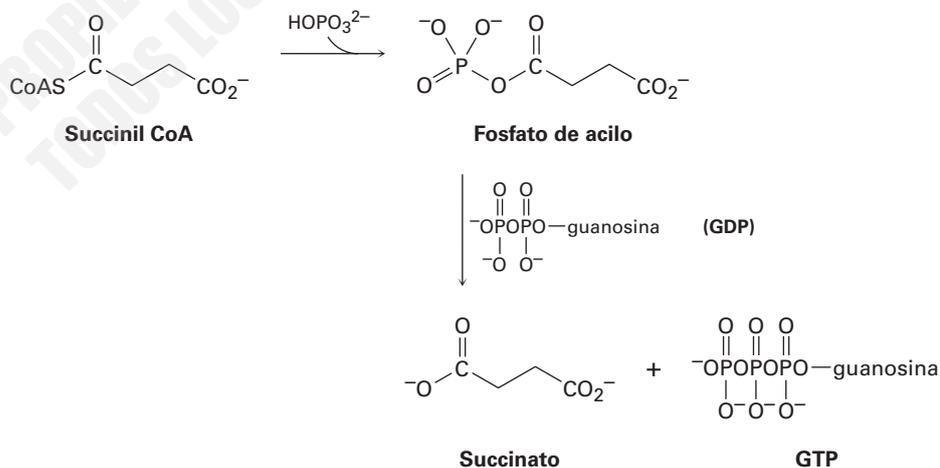
- 21.38 Cuando se trata un  $\alpha$ -aminoácido con DCC se obtiene la 2,5-dicetopiperazina. Proponga un mecanismo.



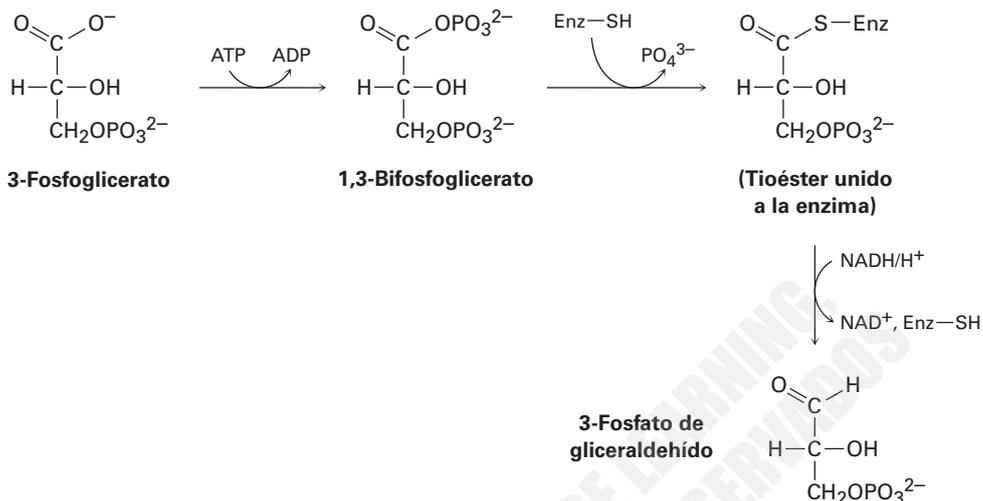
- 21.39 El anhídrido succínico produce la imida cíclica succinimida cuando se calienta con cloruro de amonio a 200 °C. Proponga un mecanismo para esta reacción. ¿Por qué supone que se requiere una temperatura de reacción elevada?



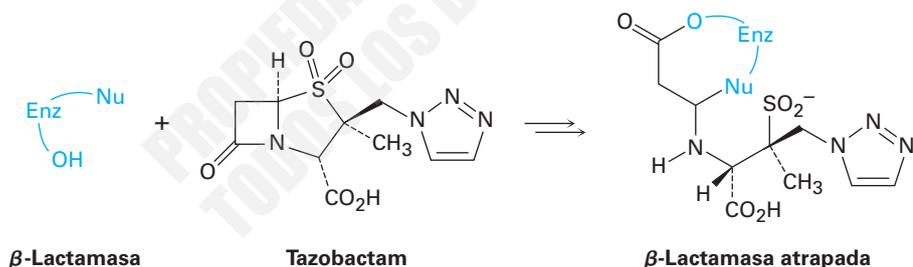
- 21.40 La hidrólisis de un tioéster biológico para dar el carboxilato correspondiente con frecuencia es más compleja de lo que el resultado general podría sugerir. Por ejemplo, la conversión de la succinil CoA en succinato en el ciclo del ácido cítrico ocurre por la formación inicial de un fosfato de acilo, seguida por la reacción con difosfato de guanosina (GDP, un pariente del ADP) para dar succinato y trifosfato de guanosina (GTP, un pariente del ATP). Sugiera mecanismos para ambos pasos.



- 21.41 Un paso en la ruta de la *gluconeogénesis* para la biosíntesis de la glucosa es la reducción parcial del 3-fosfoglicerato para dar 3-fosfato de gliceraldehído. El proceso ocurre por la fosforilación con ATP para dar 1,3-bifosfoglicerato, la reacción con un grupo tiol en la enzima para dar un tioéster unido a la enzima y la reducción con NADH. Sugiera un mecanismo para las tres reacciones.

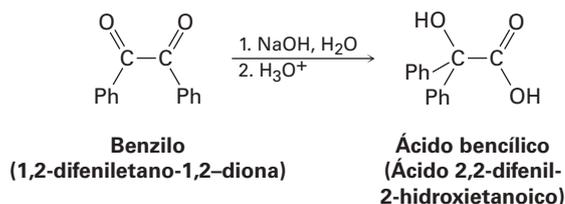


- 21.42 Típicamente, las bacterias desarrollan resistencia a las penicilinas y otros antibióticos  $\beta$ -lactámicos (vea la sección *Una mirada más profunda* de este mismo capítulo), desarrollan típicamente una resistencia a las bacterias debido a la síntesis bacteriana de las enzimas  $\beta$ -lactamasa. Sin embargo, el tazobactam es capaz de inhibir la actividad de la  $\beta$ -lactamasa atrapándola, por lo que previene el desarrollo de resistencia.

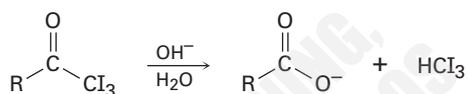


- El primer paso en el atrapamiento es la reacción de un grupo hidroxilo en la  $\beta$ -lactamasa para abrir el anillo de  $\beta$ -lactama del tazobactam. Muestre el mecanismo.
- El segundo paso es la apertura del anillo que contiene azufre en el tazobactam para dar un ion imino acíclico intermediario. Muestre el mecanismo.
- La ciclación del ion iminio intermediario da como producto la  $\beta$ -lactamasa atrapada. Muestre el mecanismo.

- 21.43 La siguiente reacción, llamada Liebig el *rearrreglo del ácido benzílico*, tiene lugar en las reacciones típicas del grupo carbonilo. Proponga un mecanismo (Ph = fenilo).



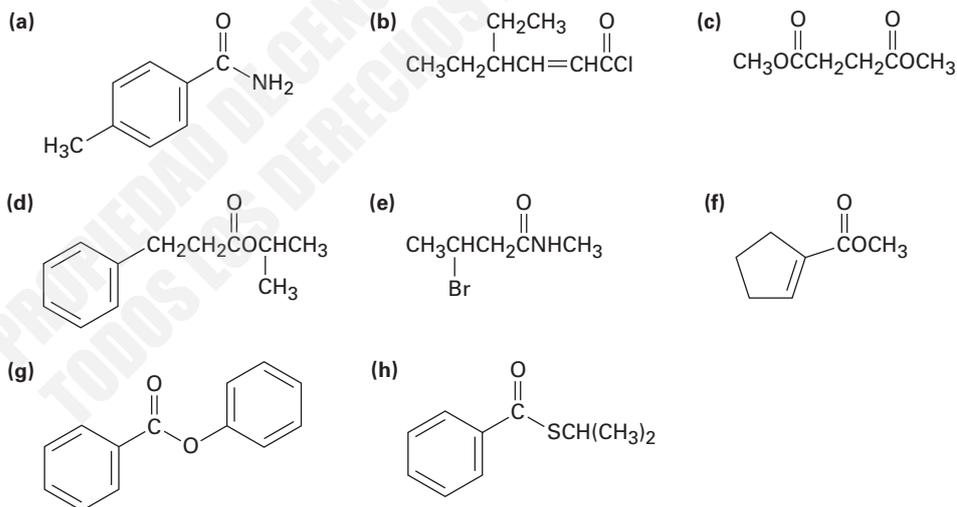
- 21.44 En la *reacción del yodoformo*, una triyodometil cetona reacciona con NaOH acuoso para producir un ion carboxilato y un yodoformo (triyodometano). Proponga un mecanismo para esta reacción.



### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Nomenclatura de ácidos carboxílicos y sus derivados

- 21.45 Dé los nombres IUPAC para los siguientes compuestos:



- 21.46 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres:

- p*-Bromofenilacetamida
- m*-Benzoilbenzamida
- 2,2-Dimetilhexanamida
- Ciclohexanocarboxilato de ciclohexilo
- Etil 2-ciclobutenocarboxilato
- Anhídrido succínico

21.47 Dibuje y nombre los compuestos que coincidan con las siguientes descripciones:

- (a) Tres cloruros de ácido que tienen la fórmula  $C_6H_9ClO$   
 (b) Tres amidas que tienen la fórmula  $C_7H_{11}NO$

### Reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo

21.48 Prediga el producto, si existe, de la reacción entre el cloruro de propanoilo y los siguientes reactivos:

- (a)  $Li(Ph)_2Cu$  en éter                      (b)  $LiAlH_4$ , después  $H_3O^+$   
 (c)  $CH_3MgBr$ , después  $H_3O^+$             (d)  $H_3O^+$   
 (e) Ciclohexanol                                (f) Anilina  
 (g)  $CH_3CO_2^- Na^+$

21.49 Resuelva el problema 21.34 para la reacción de los reactivos indicados con propanoato de metilo.

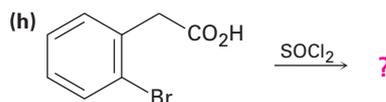
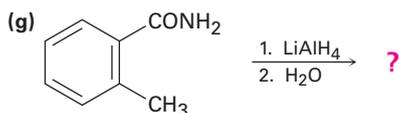
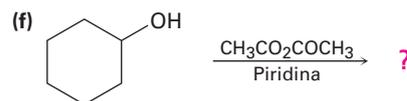
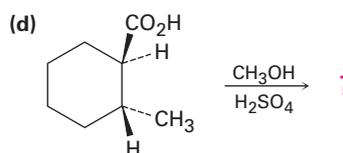
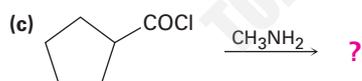
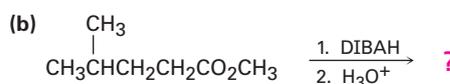
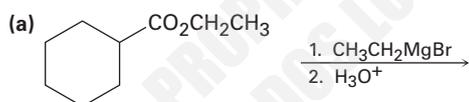
21.50 Resuelva el problema 21.34 para la reacción de los reactivos indicados con propanamida.

21.51 ¿Qué producto esperarías obtener de la reacción de Grignard de un exceso de bromuro de fenilmagnesio con carbonato de dimetilo,  $CH_3OCO_2CH_3$ ?

21.52 ¿Cómo podría preparar los siguientes compuestos a partir del ácido butanoico?

- (a) 1-Butanol            (b) Butanal            (c) 1-Bromobutano  
 (d) Pentanonitrilo    (e) 1-Buteno            (f) *N*-Metilpentanamida  
 (g) 2-Hexanona        (h) Butilbenceno        (i) Butanonitrilo

21.53 Prediga el (los) producto(s) de las reacciones siguientes:

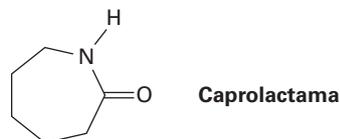


- 21.54 Se ha encontrado el siguiente orden de reactividad para la saponificación de acetatos de alquilo por NaOH acuoso. Explique este comportamiento.  
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- 21.55 Explique la observación de que el intento de esterificación de Fischer del ácido 2,4,6-trimetilbenzoico con metanol y HCl no tiene éxito. No se obtiene el éster y el ácido recuperado no cambia. ¿Qué método alternativo de esterificación podría tener éxito?
- 21.56 Diseñe métodos para la preparación de acetofenona (fenil metil cetona) que comiencen a partir de los siguientes compuestos:  
 (a) Benceno (b) Bromobenceno (c) Benzoato de metilo  
 (d) Benzonitrilo (e) Estireno
- 21.57 El tratamiento del ácido 5-aminopentanoico con DCC (diciclohexilcarbodiimida) produce una lactama. Muestre la estructura del producto y el mecanismo de la reacción.
- 21.58 Cuando el benzoato de *etilo* se calienta en metanol que contiene una pequeña cantidad de HCl, se forma benzoato de *metilo*. Proponga un mecanismo para la reacción.
- 21.59 La *ter*-butoxicarbonil azida, un reactivo utilizado en la síntesis de proteínas, se prepara cuando se trata el cloruro de *ter*-butoxicarbonilo con azida de sodio. Proponga un mecanismo para esta reacción.

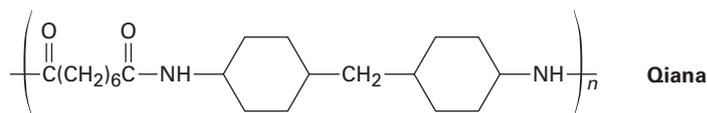


### Polímeros de crecimiento en pasos

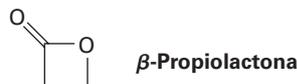
- 21.60 El polímero que crece por pasos nylon 6 se prepara a partir de la caprolactama. La reacción comprende la reacción inicial de la caprolactama con agua para dar un aminoácido intermediario de cadena abierta, seguida por el calentamiento para formar el polímero. Proponga los mecanismos para ambas etapas y muestre la estructura del nylon 6.



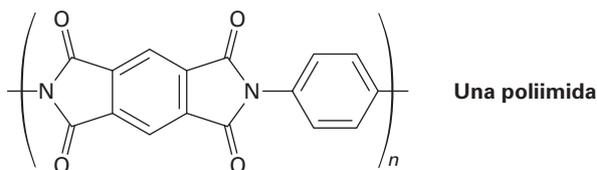
- 21.61 La *Qiana*, una fibra de poliamida con una textura sedosa, tiene la siguiente estructura. ¿Cuáles son las unidades de monómero utilizadas en la síntesis de la *Qiana*?



- 21.62 ¿Cuál es la estructura del polímero producido cuando se trata la  $\beta$ -propiolactona con una pequeña cantidad de ion hidróxido?

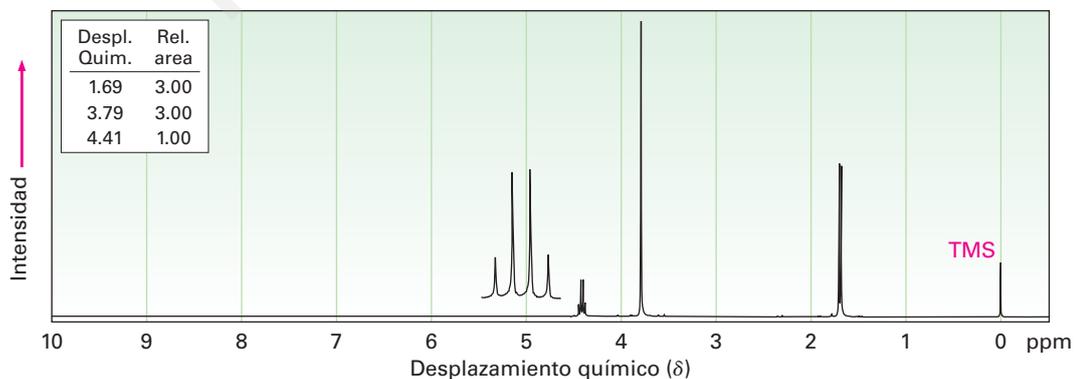
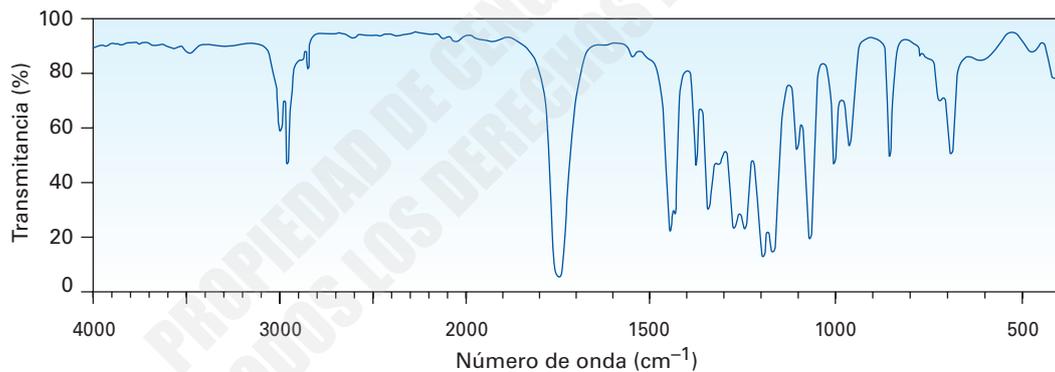


- 21.63** Las poliimidas que tienen la estructura que se muestra son utilizadas como recubrimientos en vidrios y plásticos para mejorar la resistencia a las rayaduras. ¿Cómo sintetizaría una poliimida? (Véase el problema 21.39.)



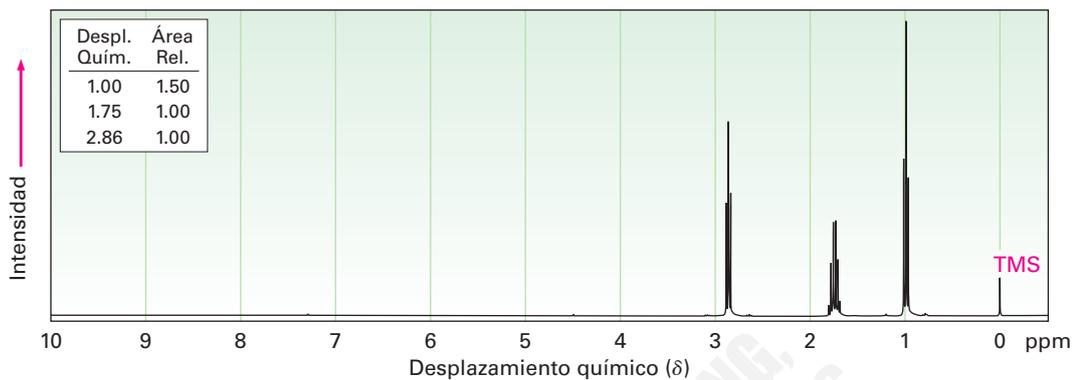
### Espectroscopía

- 21.64** ¿Cómo podría distinguir espectroscópicamente entre los siguientes pares de isómeros? Diga qué diferencias esperaría ver.
- N*-Metilpropanamida y *N,N*-dimetilacetamida
  - 5-Hidroxipentanonitrilo y ciclobutanocarboxamida
  - Ácido 4-clorobutanoico y cloruro de 3-metoxipropanoilo
  - Propanoato de etilo y acetato de propilo
- 21.65** Proponga una estructura para un compuesto,  $C_4H_7ClO_2$ , que tiene los siguientes espectros de IR y de  $^1H$ -RMN:

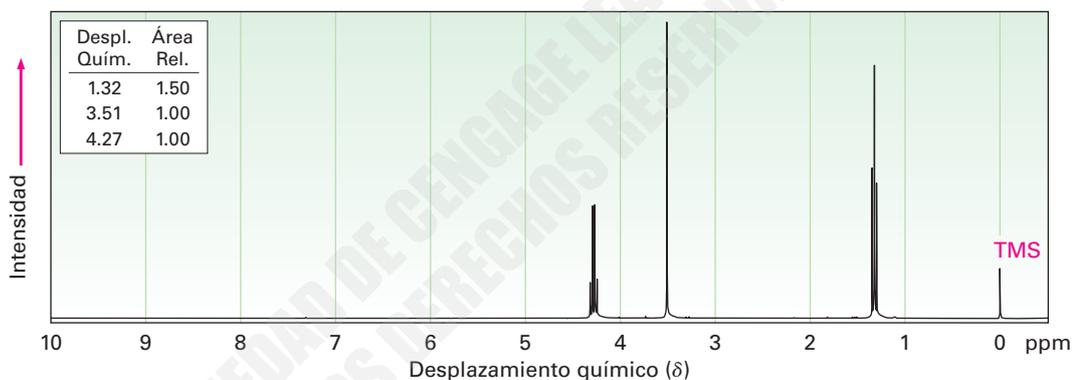


21.66 Asigne estructuras para los compuestos con los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

(a)  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}$   
IR:  $1810\text{ cm}^{-1}$

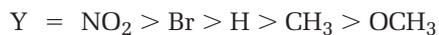


(b)  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$   
IR:  $2250, 1735\text{ cm}^{-1}$

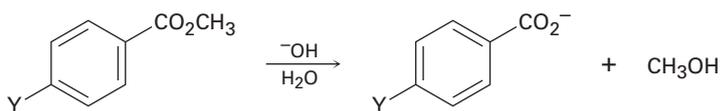


### Problemas generales

21.67 Se ha encontrado el siguiente orden de reactividad para la hidrólisis básica de benzoatos de metilo *p*-sustituídos:



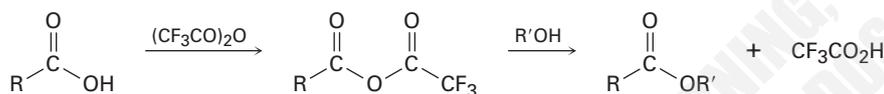
¿Cómo puede explicar este orden de reactividad? ¿Dónde esperaría que estén  $Y = \text{C}\equiv\text{N}$ ,  $Y = \text{CHO}$ , y  $Y = \text{NH}_2$  en la lista de reactividad?



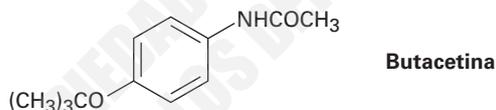
- 21.68 Cuando un ácido carboxílico se disuelve en agua marcada isotópicamente, la marca se incorpora rápidamente en *ambos* átomos de oxígeno del ácido carboxílico. Explique.



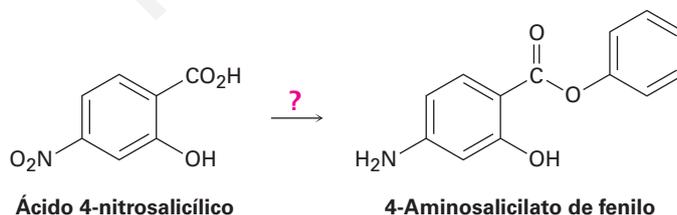
- 21.69 En la sección 21.6 dijimos que los estudios mecanísticos en la hidrólisis de ésteres se han realizando utilizando propanoato de etilo marcado con  $^{18}\text{O}$  en el oxígeno parecido al del éter. Suponga que el ácido acético marcado con  $^{18}\text{O}$  es su única fuente de oxígeno isotópico y proponga una síntesis del propanoato de etilo marcado.
- 21.70 Cuando se trata un ácido carboxílico con anhídrido trifluoroacético conduce a un anhídrido asimétrico que reacciona rápidamente con alcohol para dar un éster.



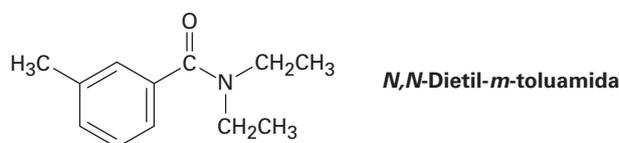
- (a) Proponga un mecanismo para la formación del anhídrido asimétrico.
- (b) ¿Por qué el anhídrido asimétrico es inusualmente reactivo?
- (c) ¿Por qué el anhídrido asimétrico reacciona como se indica en lugar de dar un éster trifluoroacético y un ácido carboxílico?
- 21.71 La butacetina es un analgésico (calmante del dolor) que se sintetiza de forma comercial a partir del *p*-fluronitrobenceno. Proponga una síntesis.



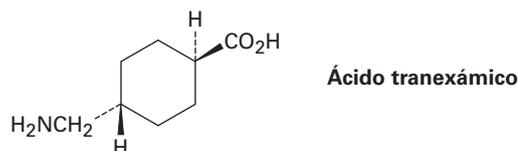
- 21.72 El 4-aminosalicilato de fenilo es un fármaco utilizado en el tratamiento de la tuberculosis. Proponga una síntesis de este compuesto a partir del ácido 4-nitrosalicílico.



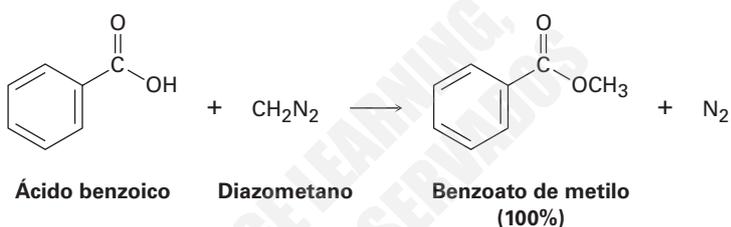
- 21.73 La *N,N*-dietil-*m*-toluamida (DEET) es el ingrediente activo en varias de las preparaciones de repelentes de insectos. ¿Cómo podría sintetizar esta sustancia a partir del *m*-bromotolueno?



- 21.74** El ácido tranexámico, un útil fármaco anticoagulante, se prepara de manera comercial a partir del *p*-metilbenzonitrilo. Formule los pasos probables que se utilizan en la síntesis. (No se preocupe acerca de los isómeros *cis-trans*; el calentamiento a 300 °C interconvierte los isómeros.)



- 21.75** Un método utilizado frecuentemente para la preparación de ésteres metílicos es mediante la reacción de ácidos carboxílicos con diazometano,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

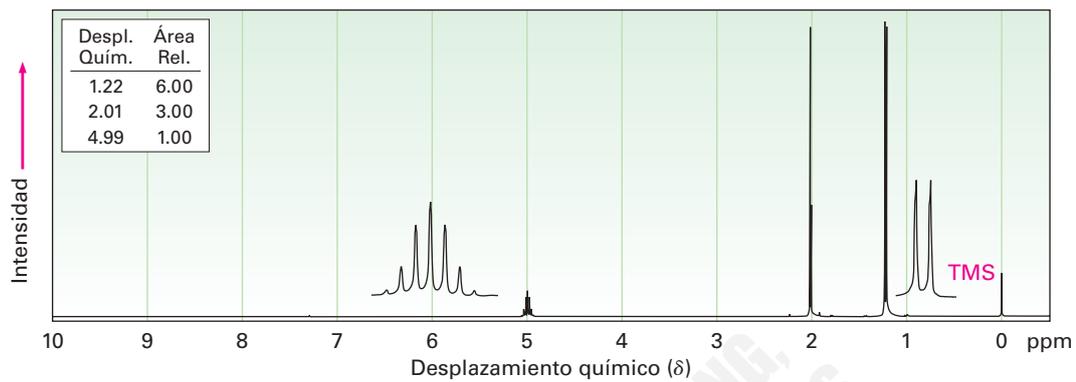


La reacción ocurre en dos pasos: (1) la protonación del diazometano por el ácido carboxílico para producir el ion metildiazonio,  $\text{CH}_3\text{N}_2^+$ , y un ion carboxilato; y (2) la reacción del ion carboxilato con  $\text{CH}_3\text{N}_2^+$ .

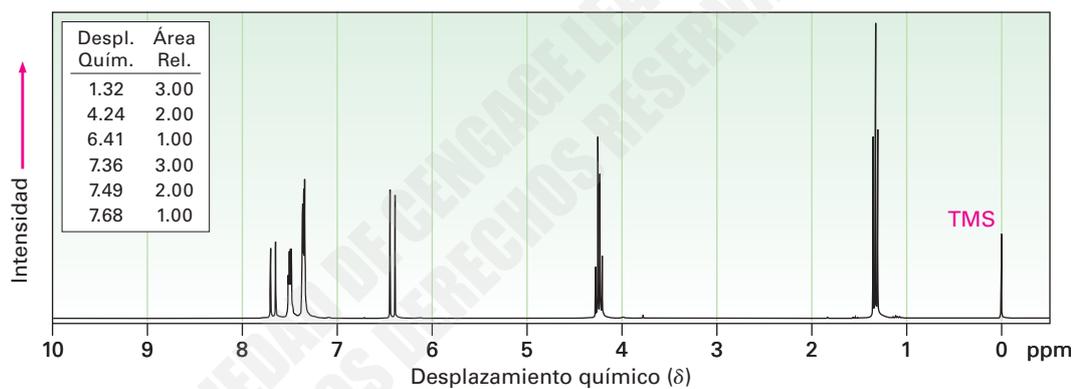
- (a) Dibuje dos estructuras de resonancia del diazometano y explique el paso 1.
- (b) ¿Qué tipo de reacción ocurre en el paso 2?
- 21.76** Dibuje la estructura del polímero que esperaría obtener a partir de la reacción de tereftalato dimetilo con un triol como el glicerol. ¿Qué característica estructural tendría este polímero que no está presente en el Dacron (tabla 21.2)?, o ¿cómo afectaría esta nueva característica las propiedades del polímero?

21.77 Proponga estructuras para los compuestos con los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

(a)  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$   
IR:  $1735\text{ cm}^{-1}$

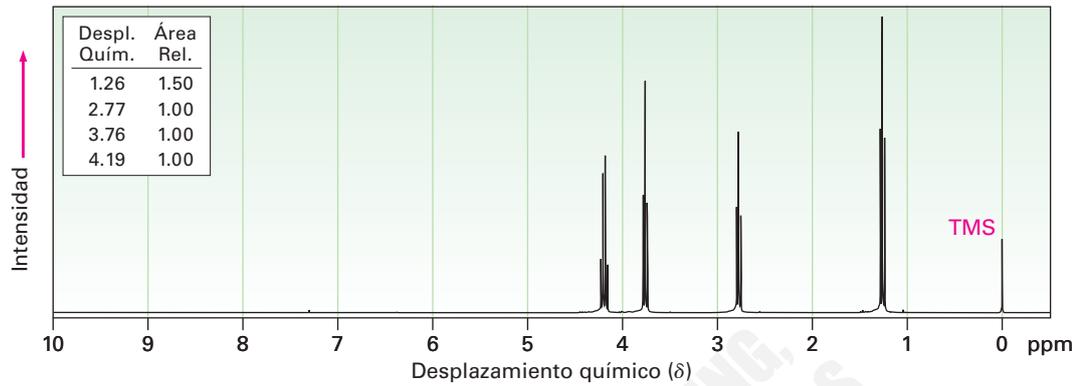


(b)  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$   
IR:  $1710\text{ cm}^{-1}$

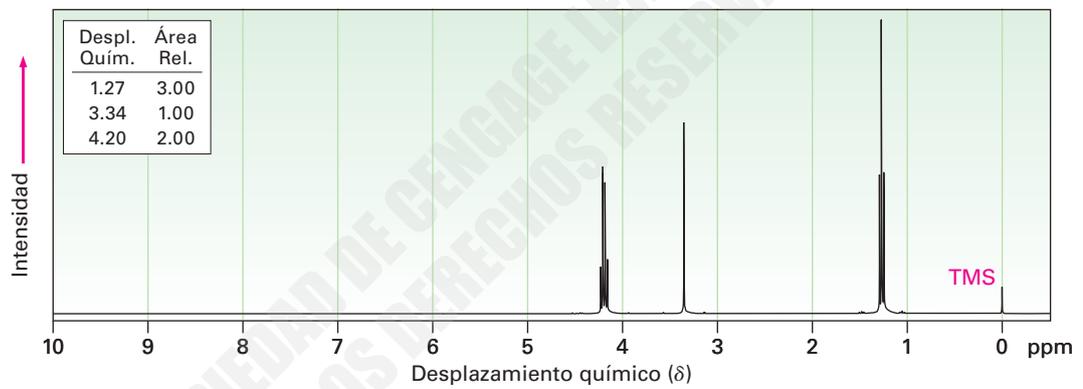


21.78 Proponga estructuras para los compuestos con los siguientes espectros de  $^1\text{H}$  RMN.

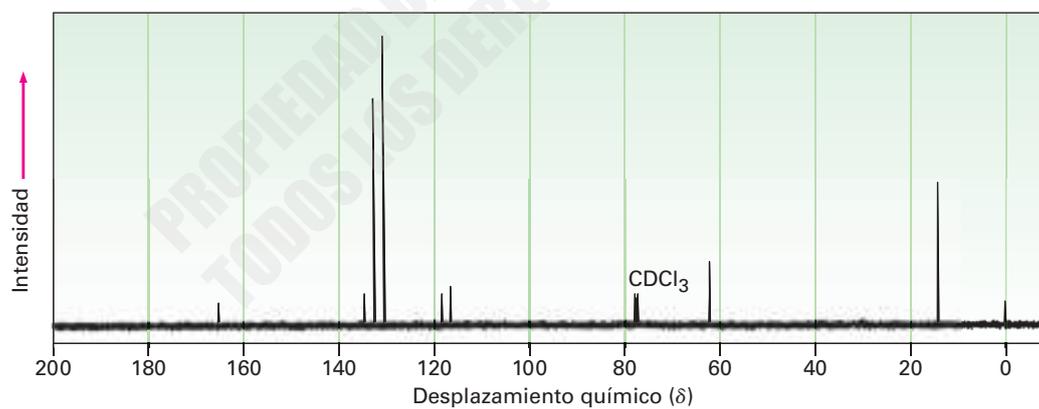
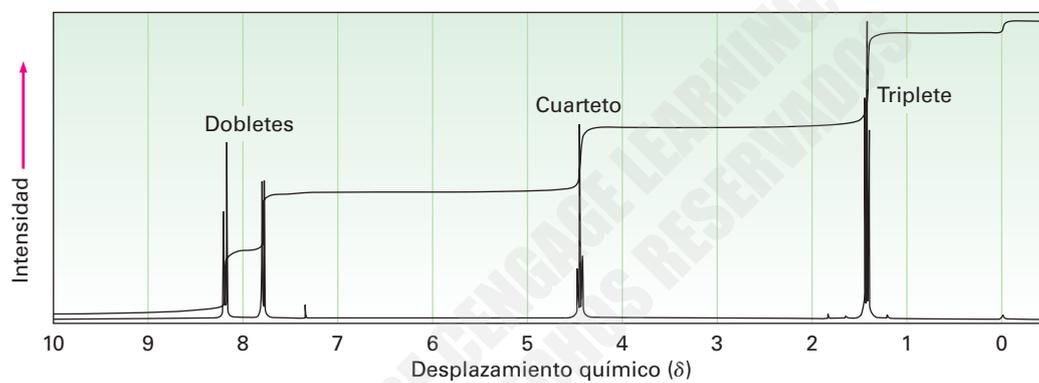
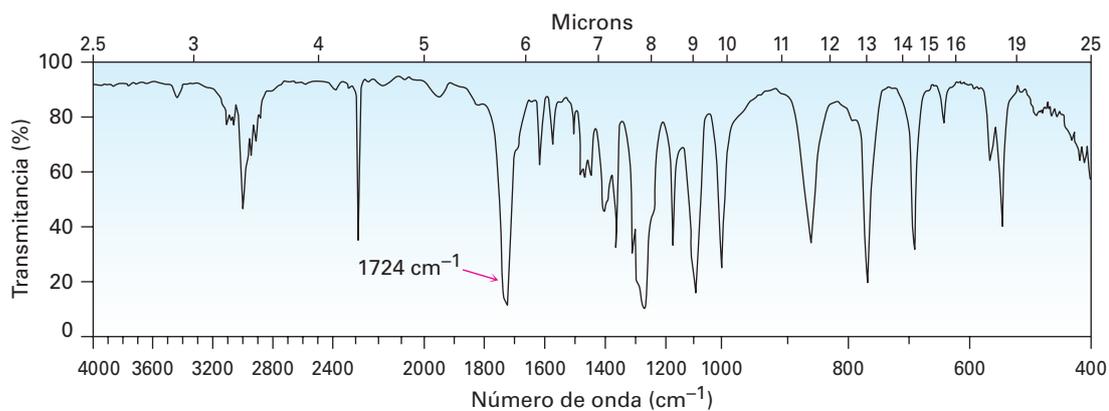
(a)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$   
IR:  $1735\text{ cm}^{-1}$



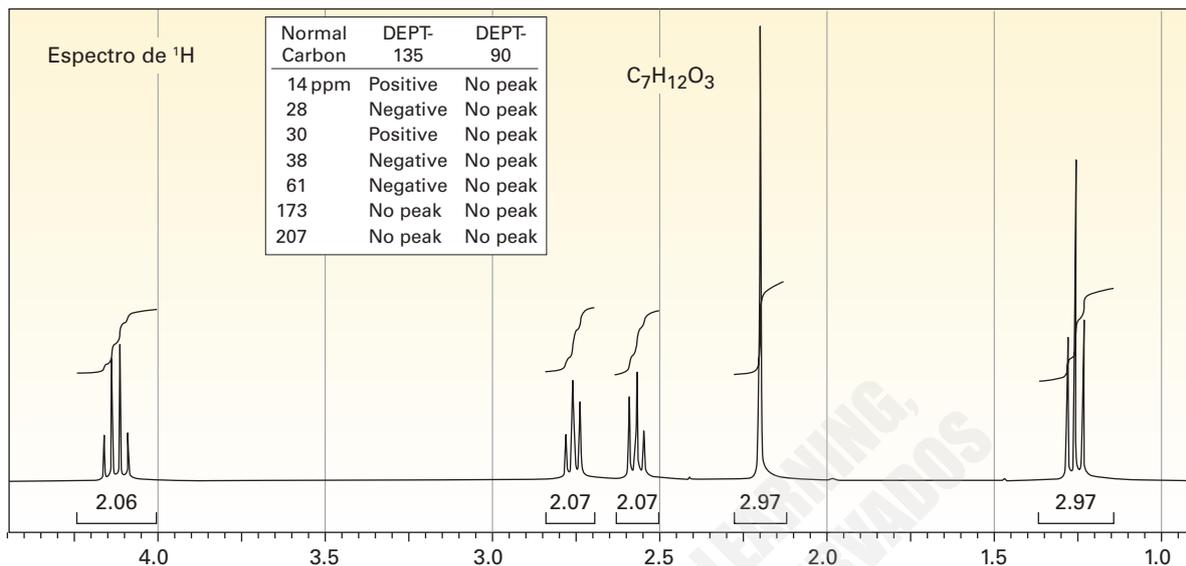
(b)  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$   
IR:  $1735\text{ cm}^{-1}$



21.79 Proponga una estructura para un compuesto con la fórmula  $C_{19}H_{19}NO_2$  dados los siguientes espectros de RMN e IR.

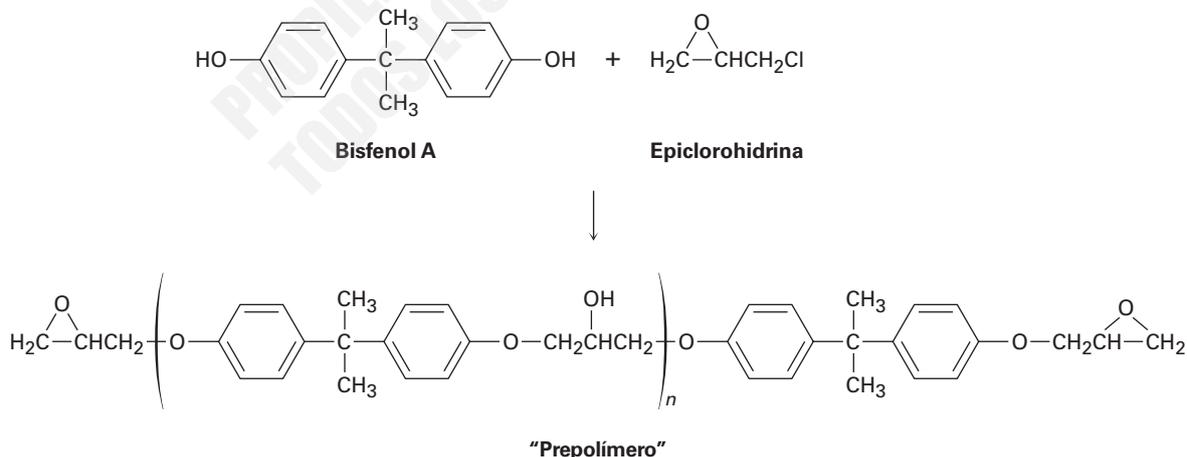


**21.80** Dibuje la estructura del compuesto que produjo el siguiente espectro. El espectro infrarrojo posee dos bandas fuertes ubicadas a los 1720 y 1738  $\text{cm}^{-1}$ .



**21.81** Cuando se forma una amida a partir de un cloruro de acilo o de un anhídrido, se requieren dos moles de base. Sin embargo, cuando se utiliza un éster como material inicial, solo se requiere un equivalente de la base. Explique este hecho en términos de la basicidad de los grupos salientes.

**21.82** Los adhesivos epóxicos se preparan en dos pasos. La reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  de la sal disódica del bisfenol A con epiclorohidrina forma un “prepolímero” el cual se “cura” por tratamiento con una triamina como la siguiente  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .



Dibuje estructuras para mostrar cómo la adición de la triamina resulta en el refuerzo del polímero.

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 22

Reacciones de  
sustitución alfa  
en el grupo carbonilo

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



(d) Alquilación directa de ésteres



(e) Alquilación directa de nitrilos



## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 22.1 a 22.16 aparecen dentro del capítulo.)

**22.17** Muestre los pasos necesarios para la preparación de cada una de las sustancias siguientes, utilizando una síntesis del éster malónico o una síntesis del éster acetoacético:

(a)



(b)



**22.18** A diferencia de la mayor parte de las  $\beta$ -dicetonas, la siguiente  $\beta$ -dicetona no tiene un contenido detectable de enol y es casi tan ácida como la acetona. Explique este comportamiento.

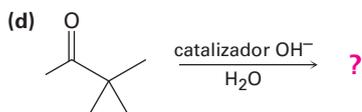
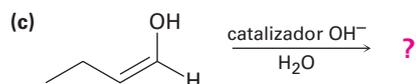
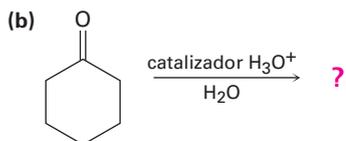
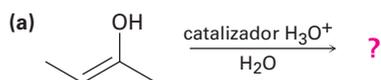


**22.19** Para que un átomo de hidrógeno  $\alpha$  dado sea ácido, el enlace C–H debe ser paralelo a los orbitales  $p$  del enlace doble C=O (esto es, perpendicular al plano del grupo carbonilo adyacente). Identifique el átomo de hidrógeno más ácido en la conformación mostrada para la estructura siguiente. ¿Es axial o ecuatorial?

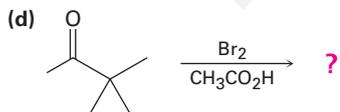
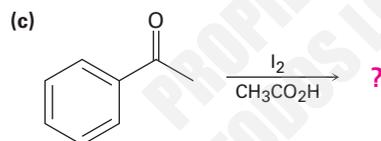
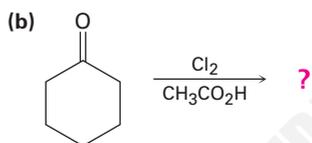
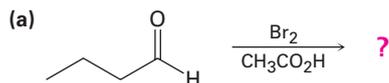


## PROBLEMAS DE MECANISMOS

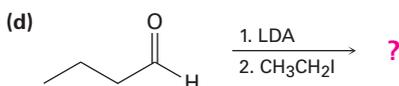
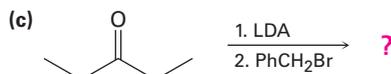
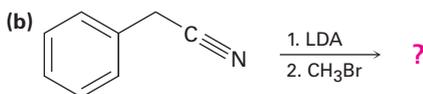
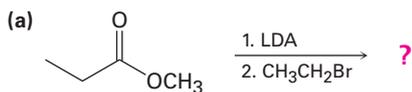
22.20 Para cada una de las siguientes reacciones, dibuje el tautómero ceto-enol correspondiente y desarrolle el mecanismo completo.



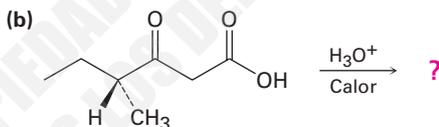
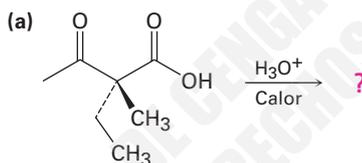
22.21 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



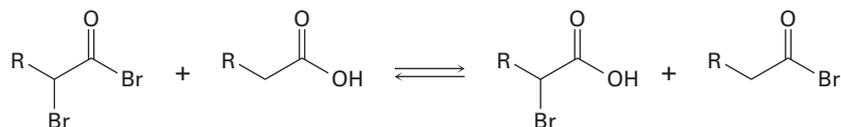
**22.22** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



**22.23** Los dos siguientes beta-cetoácidos fueron descarboxilados utilizando las condiciones típicas de la síntesis de acetoacetato. ¿Las cetonas producidas serán ópticamente activas? Provea un mecanismo completo para explicar su respuesta.

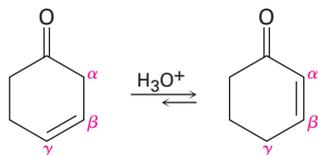


**22.24** En la reacción Hell-Volhard-Zelinskii, solo una cantidad catalítica de  $\text{PBr}_3$  es necesaria debido al siguiente equilibrio. Revise el mecanismo para la reacción de ácido carboxílico con cloruro de tionilo y proponga un mecanismo para el equilibrio.

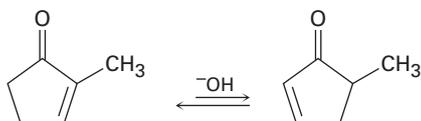


**22.25** Cuando una cetona es tratada con ácidos y halógenos, el producto alfa-mono halogenado se puede obtener en grandes cantidades. Sin embargo, bajo condiciones básicas, es extremadamente difícil aislar el producto mono-halogenado. Proponga una respuesta que explique este tipo de reactividad.

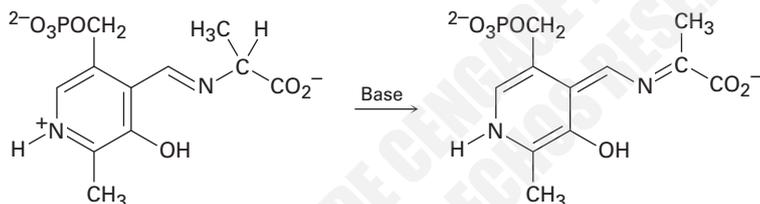
- 22.26 Las cetonas  $\beta,\gamma$ -insaturadas no conjugadas, como la 3-ciclohexenona, están en equilibrio catalizado por ácido con sus isómeros  $\alpha,\beta$ -insaturados conjugados. Proponga un mecanismo para esta isomerización.



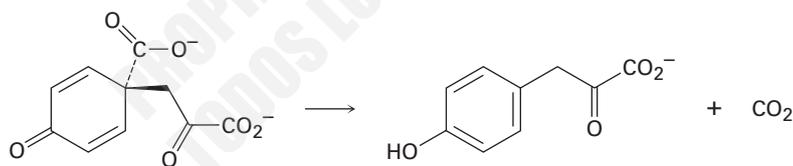
- 22.27. Una consecuencia interesante de la isomerización catalizada por base de cetonas insaturadas descrita en el problema 22.55 donde las 2-ciclopentenonas 2-sustituidas pueden interconvertirse con las 2-ciclopentenonas 5-sustituidas. Pero esta isomerización no se observa en las 2-ciclohexenonas 2-sustituidas. Explique este comportamiento.



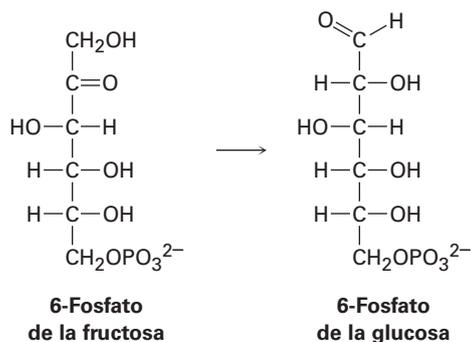
- 22.28 Utilizando flechas curvas, proponga un mecanismo para la siguiente reacción, uno de los pasos involucrados en el metabolismo del aminoácido alanina.



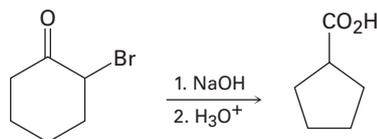
- 22.29 Utilizando flechas curvas, proponga un mecanismo para la siguiente reacción, uno de los pasos involucrados en la biosíntesis del aminoácido tirosina.



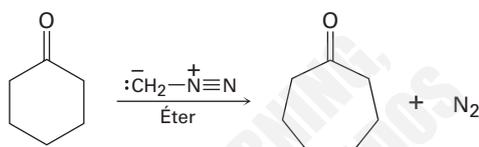
- 22.30. Uno de los últimos pasos en la biosíntesis de la glucosa es la isomerización de 6-fosfato de la fructosa a 6-fosfato de la glucosa. Proponga un mecanismo, utilizando catalizadores ácidos o básicos según sea necesario.



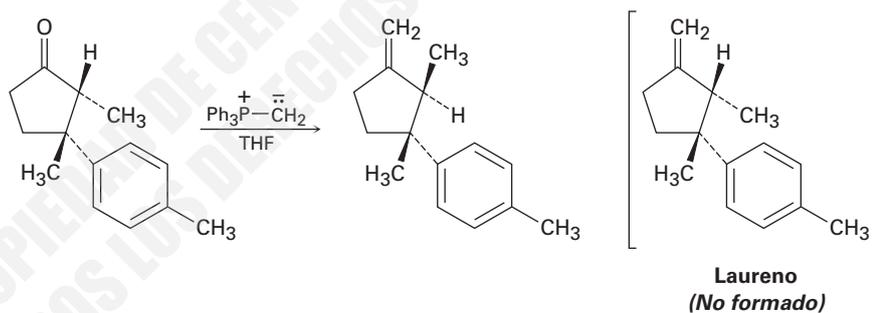
- 22.31 La *reacción de Favorskii* consiste en tratar una  $\alpha$ -bromo cetona con una base para generar un producto de anillo contraído. Por ejemplo, la reacción de la 2-bromociclohexanona con NaOH acuoso produce ácido ciclopentanocarboxílico. Proponga un mecanismo.



- 22.32 Cuando se trata de una cetona *cíclica* con diazometano se tiene un método para lograr una reacción de *expansión del anillo*. Por ejemplo, cuando se trata la ciclohexanona con diazometano se obtiene cicloheptanona. Proponga un mecanismo.



- 22.33 El paso final en un intento de síntesis del laureno, un hidrocarburo aislado a partir del alga marina *Laurencia glandulifera*, involucró la reacción de Wittig que se muestra a continuación. Sin embargo, el producto obtenido no fue laureno sino un isómero. Proponga un mecanismo que explique estos resultados inesperados.

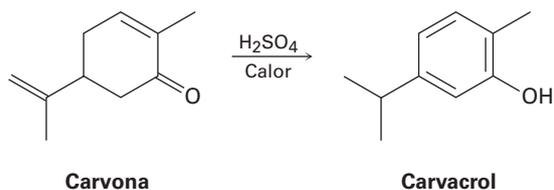


- 22.34 Los aminoácidos se pueden preparar haciendo reaccionar los halogenuros de alquilo con acetamidomalonato de dietilo, seguido por el calentamiento del producto de alquilación inicial con HCl acuoso. Muestre cómo prepararía alanina, CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>H, uno de los veinte aminoácidos que se encuentran en las proteínas, y proponga un mecanismo para la conversión catalizada con ácido del producto inicial de la alquilación en aminoácido.



- 22.35 Los aminoácidos también se pueden preparar siguiendo una secuencia de dos pasos que involucra la reacción de Hell-Volhard-Zelinskii de un ácido carboxílico seguida por el tratamiento con amoníaco. Muestre cómo prepararía la leucina, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>H, e identifique el mecanismo del segundo paso.

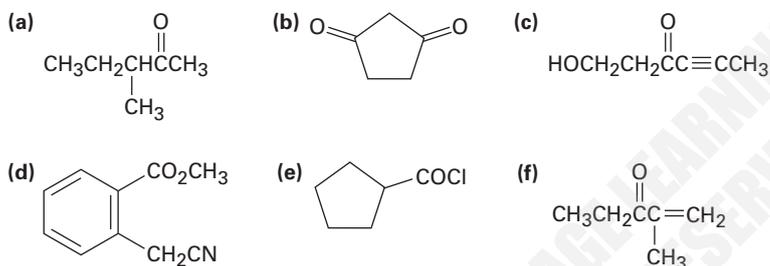
- 22.36 Al calentar la carvona con ácido sulfúrico acuoso se convierte en carvacrol. Proponga un mecanismo para la isomerización.



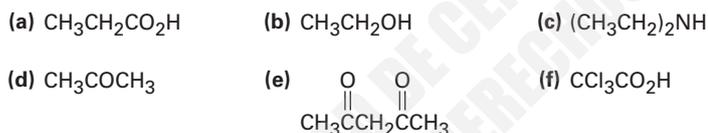
### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Acidez de compuestos carbonílicos

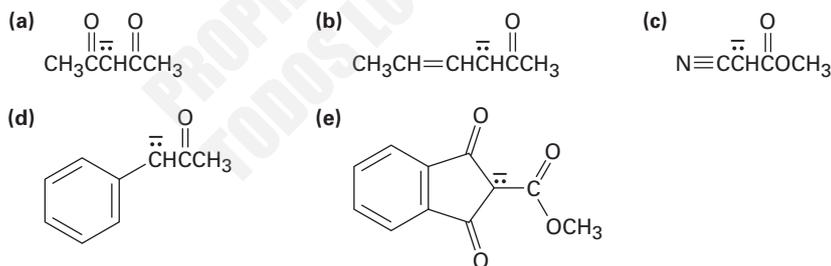
- 22.37 Identifique todos los hidrógenos ácidos ( $pK_a < 25$ ) en las moléculas siguientes:



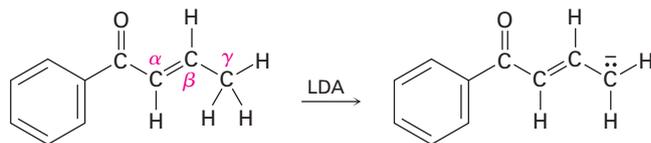
- 22.38 Clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de acidez:



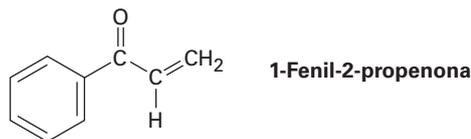
- 22.39 Escriba estructuras de resonancia para los siguientes aniones:



- 22.40 Cuando se trata con una base el siguiente compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado se produce un anión por la eliminación del  $\text{H}^+$  del carbono  $\gamma$ . ¿Por qué son ácidos los hidrógenos en el átomo de carbono  $\gamma$ ?

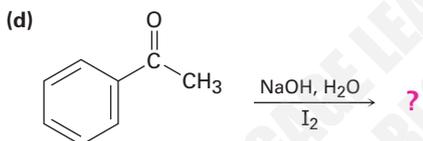
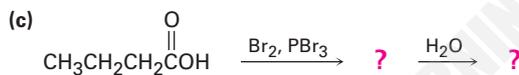
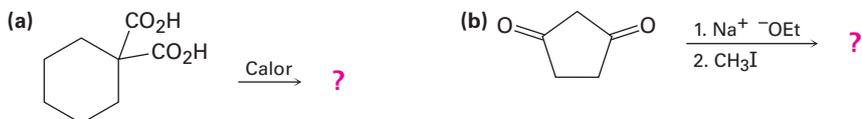


- 22.41** Cuando se trata la 1-fenil-2-propenona con una base fuerte como LDA no se forma un anión, aun cuando contiene un hidrógeno en el átomo de carbono cercano al grupo carbonilo. Explique.



### Reacciones de sustitución $\alpha$

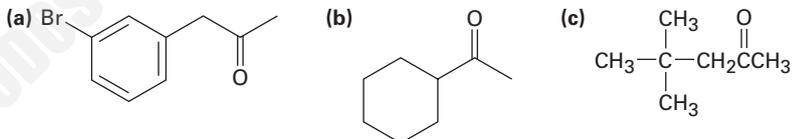
- 22.42** Prediga el (los) producto(s) de las siguientes reacciones:



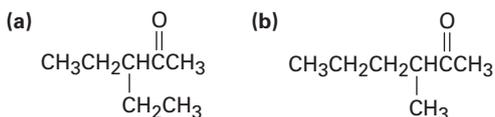
- 22.43** ¿Cuáles, si es que los hay, de los compuestos siguientes pueden prepararse por una síntesis del éster malónico? Muestre el halogenuro de alquilo que utilizaría en cada caso.

- (a) Pentanoato de etilo      (b) 3-Metilbutanoato de etilo  
(c) 2-Metilbutanoato de etilo      (d) 2,2-Dimetilpropanoato de etilo

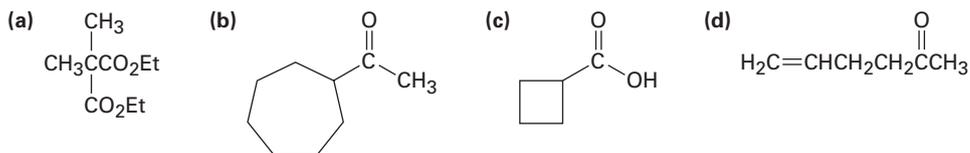
- 22.44** ¿Cuáles, si es que los hay, de los siguientes compuestos pueden prepararse por una síntesis del éster acetoacético? Explique.



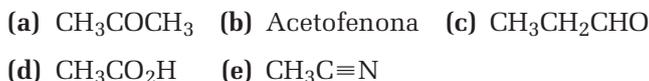
- 22.45** ¿Cómo prepararía las cetonas siguientes utilizando una síntesis del éster acetoacético?



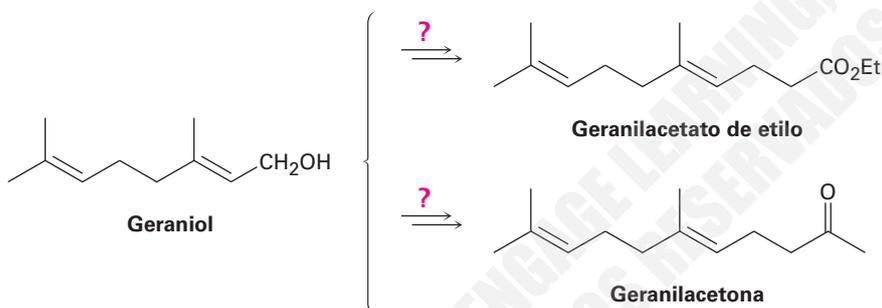
22.46 ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos utilizando una síntesis del éster acetoacético o una síntesis del éster malónico?



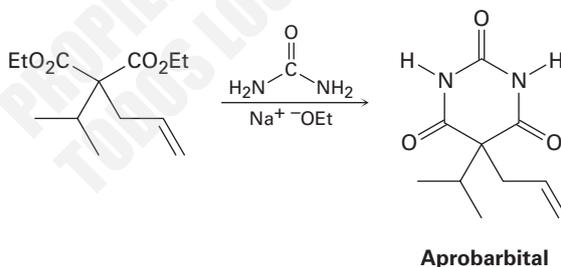
22.47 ¿Cuáles de las siguientes sustancias experimentarían la reacción del haloformo?



22.48 ¿Cómo podría convertir el geraniol en geranilacetato de etilo o en geranilacetona?



22.49 El aprobarbital, un barbitúrico alguna vez utilizado en el tratamiento del insomnio, se sintetiza en tres etapas a partir de malonato de dietilo. Muestre cómo sintetizaría los intermediarios dialquilados necesarios y luego proponga un mecanismo para la reacción de ese intermediario con urea para dar aprobarbital.

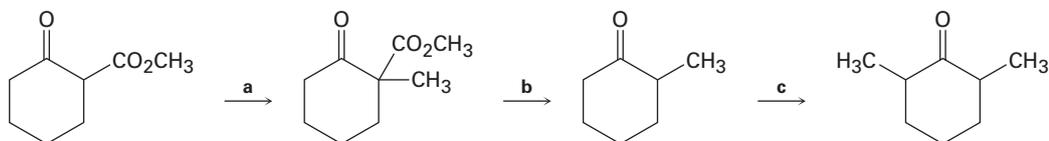


### Problemas generales

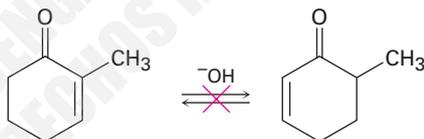
22.50 Una manera de determinar el número de hidrógenos ácidos en una molécula es tratar al compuesto con NaOD en  $\text{D}_2\text{O}$ , aislar el producto y determinar su masa molecular por espectrometría de masas. Por ejemplo, si se trata la ciclohexanona con NaOD en  $\text{D}_2\text{O}$ , el producto tiene una MM = 102. Explique cómo funciona este método.

22.51 Cuando se trata la (*R*)-2-metilciclohexanona ópticamente activa con una base o con un ácido, ocurre racemización. Explique este comportamiento.

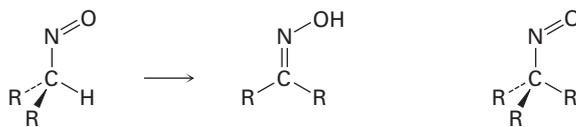
- 22.52** ¿Esperaría que la (*S*)-3-metilciclohexanona ópticamente activa se race-mice cuando se trata con un ácido o con una base de la misma manera que la 2-metilciclohexanona (problema 22.51)? Explique este comportamiento.
- 22.53** Cuando un ácido carboxílico ópticamente activo como el ácido (*R*)-2-fenilpropanoico es bromado en condiciones de Hell-Volhard-Zelinskii, ¿el producto es ópticamente activo o racémico? Explique su razonamiento.
- 22.54** ¿Cuáles son los reactivos **a–c** que faltan en el siguiente esquema?



- 22.55** La interconversión de las cetonas insaturadas descrita en el problema 22.26 también es catalizada por una base. Proponga un mecanismo para esta isomerización.
- 22.56** Una consecuencia interesante de la isomerización catalizada por base de cetonas insaturadas descrita en el problema 22.55 donde las 2-ciclopentenonas 2-sustituidas pueden interconvertirse con las 2-ciclopentenonas 5-sustituidas. Pero esta isomerización no se observa en las 2-ciclohexenonas 2-sustituidas. Explique este comportamiento.



- 22.57** Todos los intentos para aislar los compuestos nitrosos primarios y secundarios únicamente resultaron en la formación de oximas. Sin embargo, los compuestos nitrosos terciarios son estables. Explique este comportamiento.

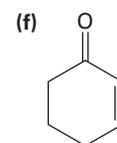
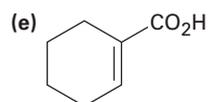
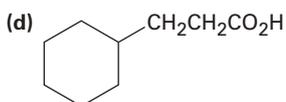
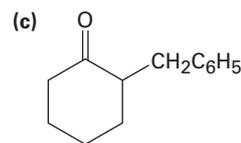
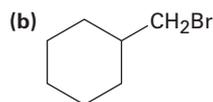
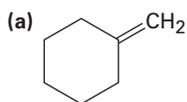


Un compuesto nitroso 1° o 2°  
(inestable)

Una oxima

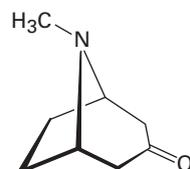
Un compuesto nitroso 3°  
(estable)

- 22.58** ¿Cómo sintetizaría los siguientes compuestos a partir de la ciclohexanona? Puede requerirse más de un paso.



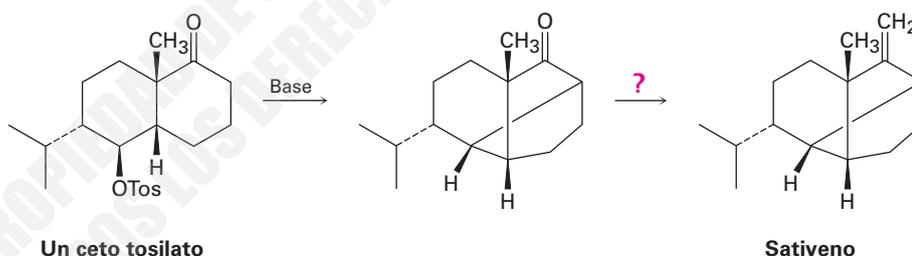


- 22.63** Desde el siglo XVI, los incas sudamericanos mascaban las hojas del arbusto de la coca, *Erythroxylon coca*, para combatir la fatiga. Los estudios químicos de la *Erythroxylon coca* efectuados por Friedrich Wöhler en 1826 resultaron en el descubrimiento de la cocaína,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , como el componente activo. La hidrólisis básica de la cocaína produce metanol, ácido benzoico y otro compuesto llamado ecgonina,  $C_9H_{15}NO_3$ . La oxidación de la ecgonina con  $CrO_3$  produce un ceto ácido que pierde  $CO_2$  fácilmente al calentarse, dando tropinona.



Tropinona

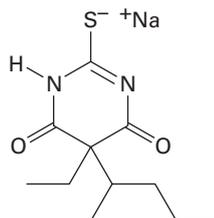
- (a) ¿Cuál es una estructura probable del ceto ácido?
- (b) ¿Cuál es una estructura probable de ecgonina, sin tomar en cuenta la estereoquímica?
- (c) ¿Cuál es una estructura probable de la cocaína, no teniendo en cuenta la estereoquímica?
- 22.64** El paso clave en una síntesis en el laboratorio reportada del sativeno, un hidrocarburo aislado a partir del moho *Helminthosporium sativum*, incluye tratar con una base un ceto tosilato. ¿Qué tipo de reacción se realiza? ¿Cómo completaría la síntesis?



Un ceto tosilato

Sativeno

- 22.65** El pentotal sódico es un derivado barbitúrico de acción corta utilizado como anestésico general y conocido en la cultura popular como el suero de la verdad. Se sintetiza igual que otros barbitúricos (vea *Una mirada más profunda* al final de este capítulo) usando tiourea,  $(H_2N)_2C=S$ , en lugar de urea. ¿Cómo sintetizaría el pentotal sódico?



Pentotal sódico

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 23

Reacciones de  
condensación  
carbonílica

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

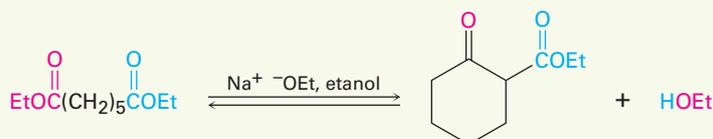
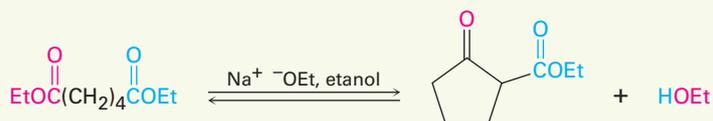
CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

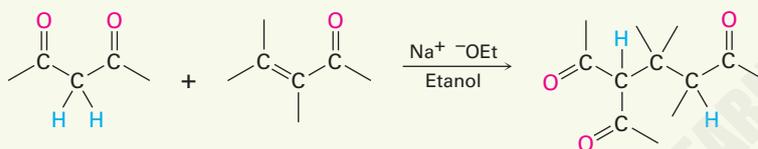
Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



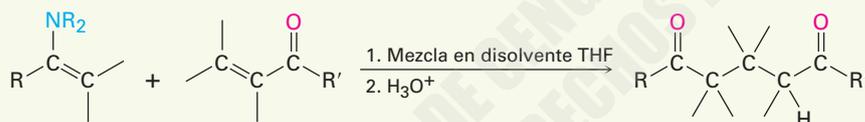
7. Condensación intramolecular de Claisen (ciclación de Dieckmann; sección 23.9)



8. Reacción de Michael (sección 23.10))



9. Condensaciones carbonílicas con enaminas (reacción de Stork; sección 23.11)



## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 23.1 a 23.22 aparecen dentro del capítulo.)

**23.23** ¿A partir de qué cetonas o aldehídos podrían haber sido preparadas las siguientes enonas por reacción aldólica?



- 23.24** La siguiente estructura representa un intermediario formado por la adición de un ion enolato de éster a una segunda molécula de éster. Identifique el reactivo, el grupo saliente y el producto.



- 23.25** La siguiente molécula fue formada por una reacción aldólica intramolecular. ¿Qué precursor dicarbonílico fue utilizado para su preparación?

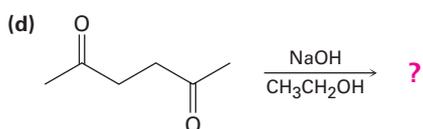
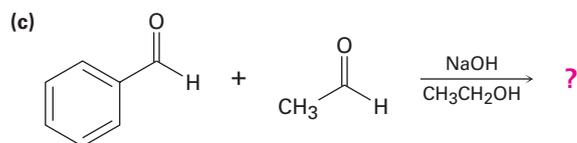
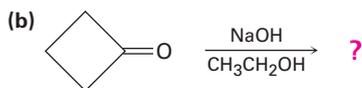
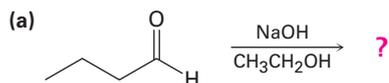


- 23.26** La siguiente molécula fue formada por la reacción de anillación de Robinson. ¿Qué reactivos fueron utilizados?



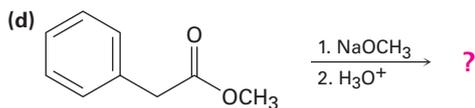
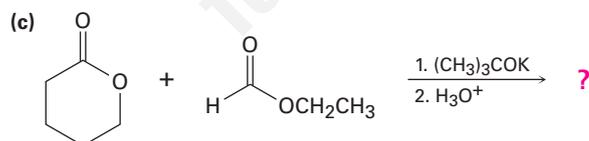
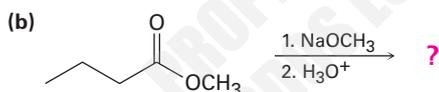
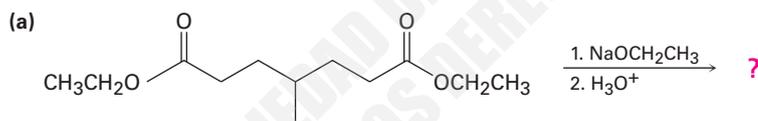
## PROBLEMAS DE MECANISMOS

23.27 Prediga los productos de condensación de cada una de las siguientes reacciones y proponga un mecanismo.

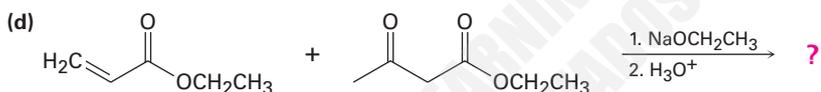
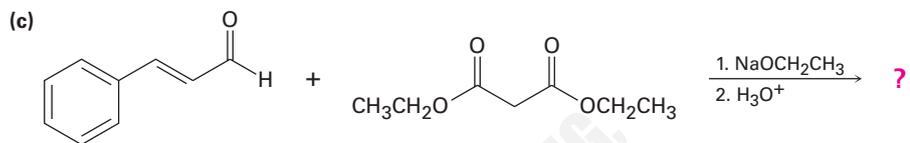
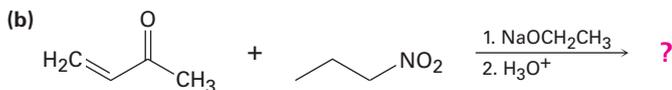
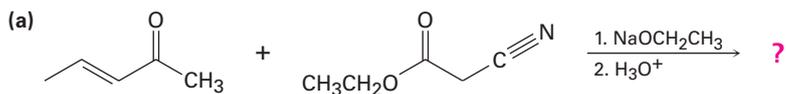


23.28 Basándose en sus respuestas al problema 23.27, prediga el producto de deshidratación de cada reacción y proponga un mecanismo.

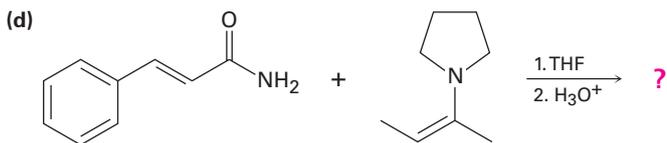
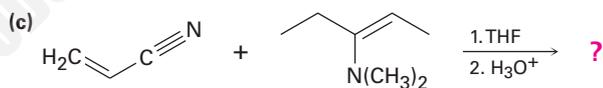
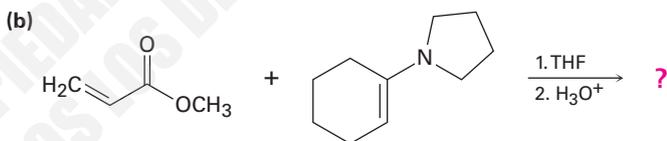
23.29 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



**23.30** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.

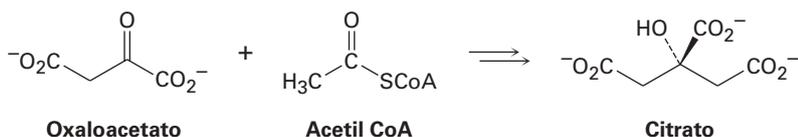


**23.31** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.

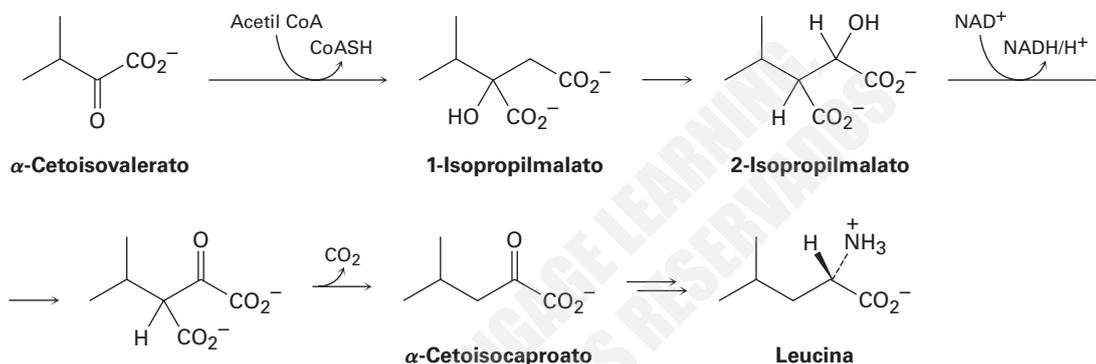




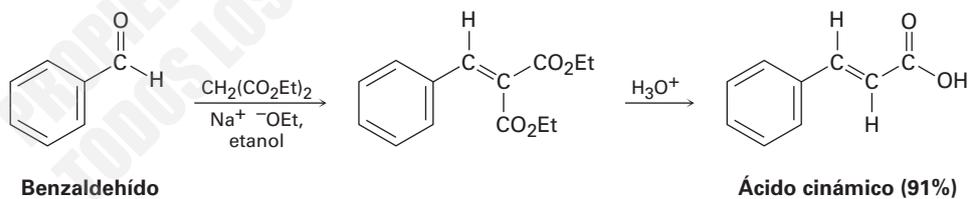
- 23.36** El primer paso en el ciclo del ácido cítrico del metabolismo de los alimentos es la reacción del oxaloacetato con acetil CoA para dar citrato. Proponga un mecanismo, utilizando catalizadores ácidos o básicos cuando se requiera.



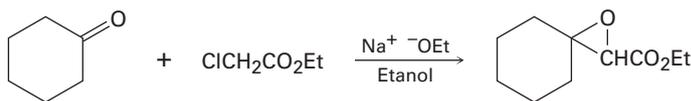
- 23.37** El aminoácido leucina se biosintetiza a partir del  $\alpha$  cetoisovalerato por la siguiente secuencia de pasos. Muestre el mecanismo de cada uno.



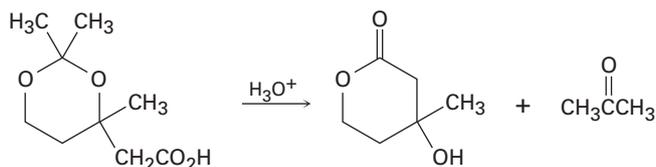
- 23.38** La condensación de Knoevenagel es una reacción que involucra un compuesto activo de metileno (un  $\text{CH}_2$  flanqueado por dos grupos atrectores de electrones), un aldehído y una cetona. Proponga un mecanismo para la siguiente reacción.



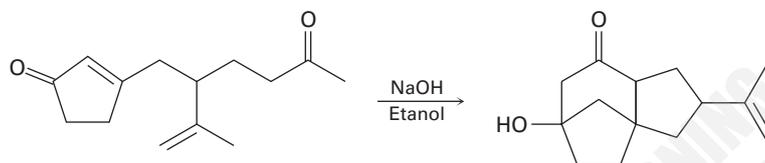
- 23.39** La reacción de Darzens involucra una condensación catalizada por una base en dos pasos del cloroacetato de etilo con una cetona para producir un éster epoxi. El primer paso es una reacción de condensación carbonílica y el segundo paso es una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Escriba ambos pasos y muestre sus mecanismos.



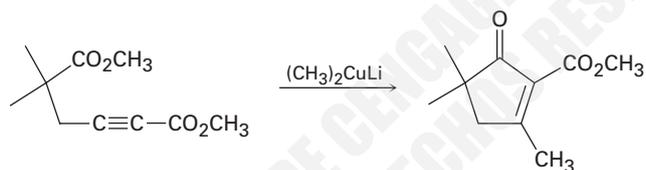
- 23.40 La siguiente reacción involucra una hidrólisis seguida por una reacción de sustitución nucleofílica intramolecular en el grupo acilo. Escriba ambos pasos y muestre sus mecanismos.



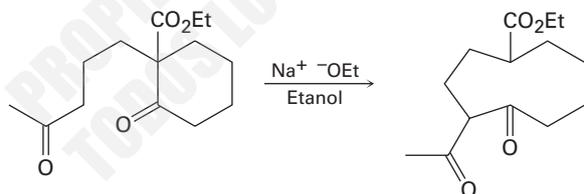
- 23.41 La siguiente reacción involucra una reacción de Michael intramolecular seguida por una reacción aldólica intramolecular. Escriba ambos pasos y muestre sus mecanismos.



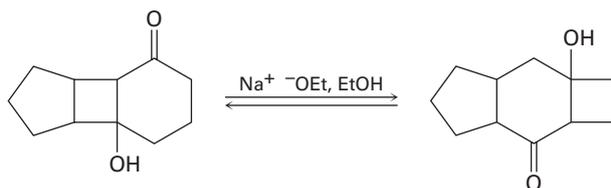
- 23.42 La siguiente reacción involucra una reacción de adición conjugada seguida por una condensación de Claisen intramolecular. Escriba ambos pasos y muestre sus mecanismos.



- 23.43 La siguiente reacción involucra una reacción aldólica intramolecular seguida por una reacción parecida a la *retro* aldólica. Escriba ambos pasos y muestre sus mecanismos.

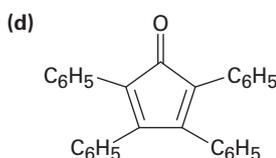
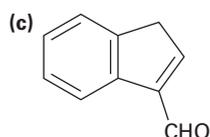
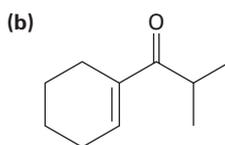
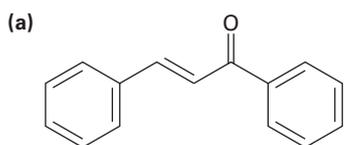


- 23.44 Proponga un mecanismo para la siguiente isomerización catalizada por base:





**23.49** ¿Cómo podría sintetizar cada uno de los siguientes compuestos utilizando una reacción aldólica? Muestre la estructura del (los) aldehído(s) o cetona(s) inicial(es) que utilizaría en cada caso.



**23.50** ¿Qué producto esperarías obtener de la ciclación aldólica del hexanodial,  $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ?

**23.51** La ciclación aldólica intramolecular de la 2,5-heptanodiona con NaOH acuoso genera una mezcla de dos productos enona en la relación aproximada 9:1. Escriba sus estructuras y muestre cómo se forma cada uno.

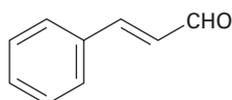
**23.52** El producto principal formado por la ciclación aldólica intramolecular de la 2,5-heptanodiona (problema 23.51) tiene dos señales singulete en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en 1.65  $\delta$  y 1.90  $\delta$ , y no tiene absorciones en el intervalo de 3 a 10  $\delta$ . ¿Cuál es su estructura?

**23.53** El tratamiento del producto menor formado en la ciclación aldólica intramolecular de la 2,5-heptanodiona (problemas 23.51 y 23.52) con NaOH acuoso lo convierte en el producto principal. Proponga un mecanismo que explique esta isomerización catalizada por una base.

**23.54** ¿Cómo puede explicar el hecho de que la 2,2,6-trimetilciclohexanona no genera un producto aldólico detectable aun cuando tiene un hidrógeno ácido  $\alpha$ ?

**23.55** La reacción aldólica es catalizada por un ácido al igual que por una base. ¿Cuál es el nucleófilo reactivo en la reacción aldólica catalizada por un ácido? Proponga un mecanismo.

**23.56** El cinamaldehído, el constituyente aromático del aceite de canela, puede sintetizarse por una condensación aldólica mixta. Muestre las materias primas que utilizaría y escriba la reacción.

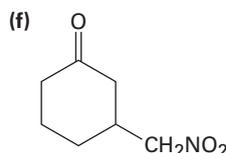
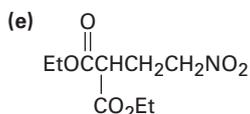
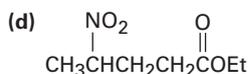
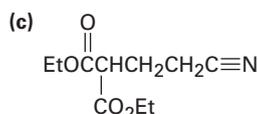
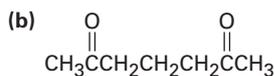
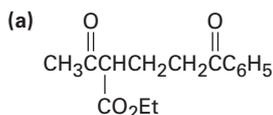


**Cinamaldehído**

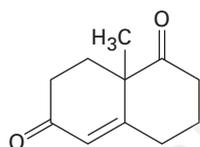


### Reacciones de Michael y enaminas

**23.62** ¿Cómo podrían prepararse los siguientes compuestos utilizando reacciones de Michael? Muestre en cada caso el donador nucleofílico y el receptor electrofílico.

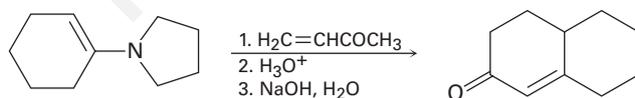


**23.63** La llamada cetona de Wieland–Miescher es una materia prima valiosa utilizada en la síntesis de hormonas esteroidales. ¿Cómo podría prepararla a partir de la 1,3-ciclohexanodiona?

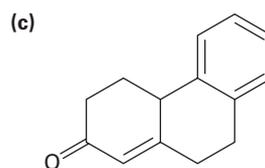
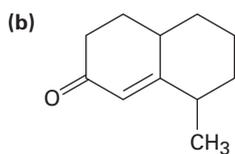
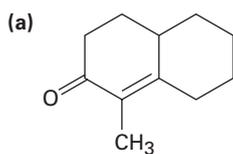


Cetona Wieland–Miescher

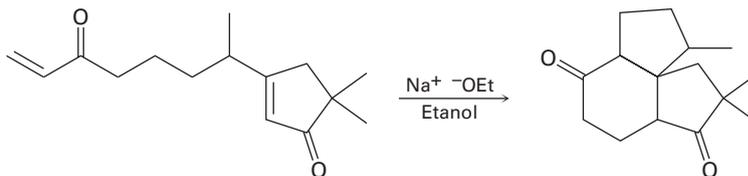
**23.64** La reacción de enamina de Stork y la reacción aldólica intramolecular pueden realizarse en secuencia para permitir la síntesis de ciclohexenonas. Por ejemplo, la reacción de la enamina pirrolidina de la ciclohexanona con 3-buten-2-ona, seguida por la hidrólisis de la enamina y el tratamiento con una base, genera el producto indicado. Escriba cada paso y muestre el mecanismo de cada uno.



**23.65** ¿Cómo puede prepararse las siguientes ciclohexenonas combinando una reacción de enamina de Stork con una condensación aldólica intramolecular? (Véase el problema 23.64.)



- 23.66** La siguiente reacción involucra dos reacciones de Michael intramoleculares sucesivas. Escriba ambos pasos y muestre sus mecanismos.



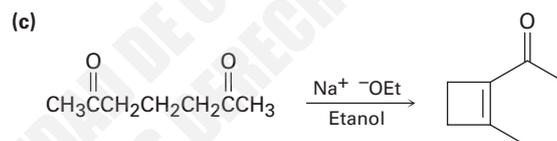
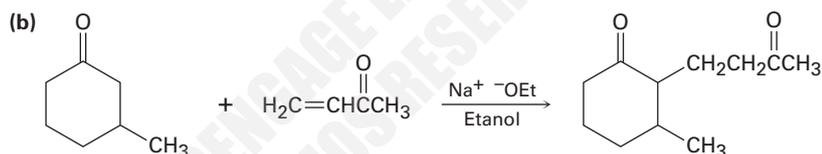
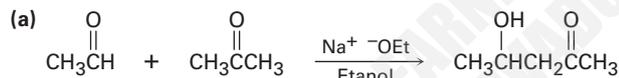
### Problemas generales

- 23.67** ¿Qué productos de condensación esperarías obtener por el tratamiento de las siguientes sustancias con etóxido de sodio en etanol?

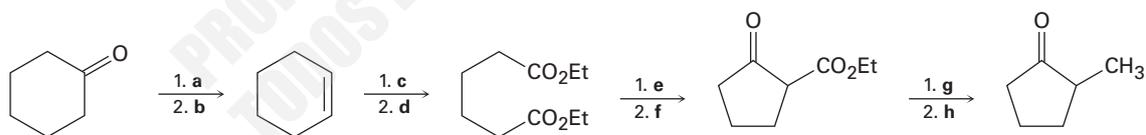
(a) Butanoato de etilo (b) Cicloheptanona

(c) 3,7-Nonanodiona (d) 3-Fenilpropanal

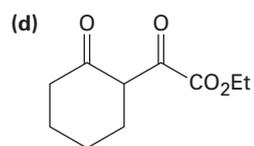
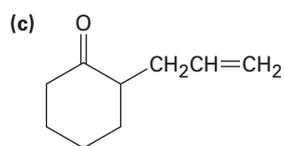
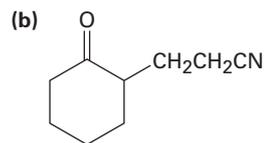
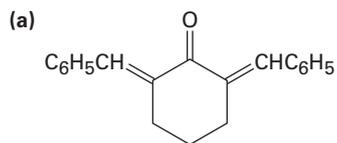
- 23.68** Es poco probable que las siguientes reacciones provean el producto indicado con un rendimiento alto. ¿Qué es lo incorrecto en cada una?



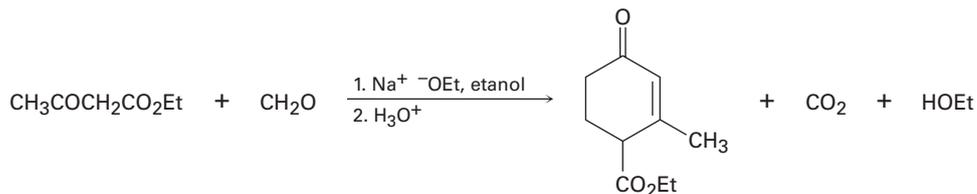
- 23.69** Dé los reactivos faltantes **a-h** en el siguiente esquema de reacciones:



- 23.70** ¿Cómo prepararía los siguientes compuestos a partir de la ciclohexanona?

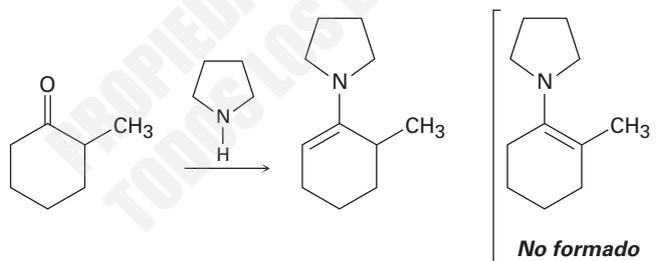


- 23.71** El compuesto conocido como éster de Hagemann se prepara por el tratamiento de una mezcla de formaldehído y acetoacetato de etilo con una base, seguido por la descarboxilación catalizada por un ácido.



**Éster de Hagemann**

- (a) El primer paso es una condensación parecida a la aldólica entre el acetoacetato de etilo y el formaldehído para generar un producto  $\alpha,\beta$ -insaturado. Escriba la reacción y muestre la estructura del producto.
- (b) El segundo paso es una reacción de Michael entre el acetoacetato de etilo y el producto insaturado del primer paso. Muestre la estructura del producto.
- 23.72** El tercer y cuarto pasos en la síntesis del éster de Hagemann a partir del acetoacetato de etilo y del formaldehído (problema 23.71) son una ciclación aldólica intramolecular para producir una ciclohexenona sustituida, y una reacción de descarboxilación. Escriba ambas reacciones y muestre los productos de cada paso.
- 23.73** Cuando la 2-metilciclohexanona se convierte en una enamina, sólo se forma un producto a pesar del hecho de que la cetona inicial es asimétrica. Construya los modelos moleculares de los dos productos posibles y explique el hecho de que el único producto tiene el doble enlace alejado del carbono metilsustituido.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 24

## Aminas y heterociclos

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido

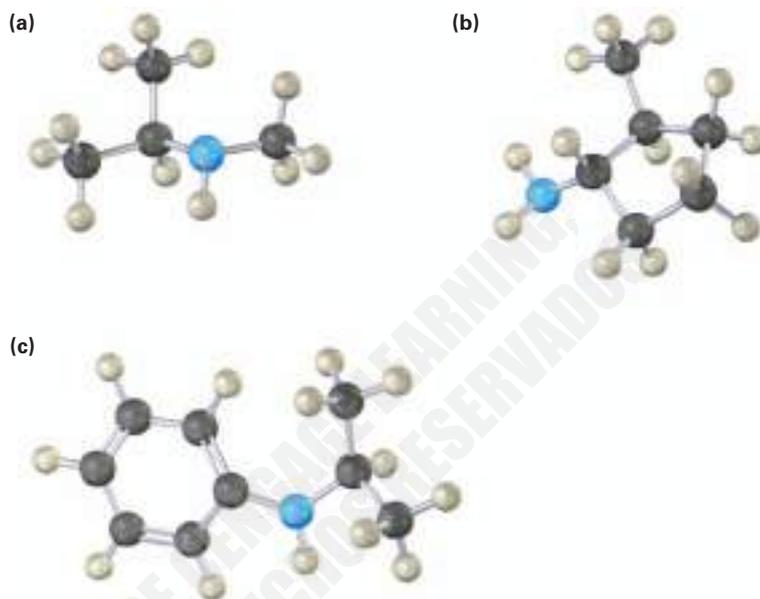


## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 24.1 a 24.25 aparecen dentro del capítulo.)

**24.26** Nombre las siguientes aminas e identifique cada una como primaria, secundaria o terciaria:



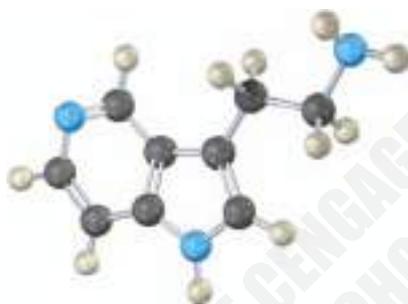
**24.27** El siguiente compuesto contiene tres átomos de nitrógeno. Clasifíquelos en orden creciente de basicidad.



24.28 Nombre la siguiente amina, incluyendo la estereoquímica *R,S* y dibuje el producto de su reacción con exceso de yodometano seguida por el calentamiento con  $\text{Ag}_2\text{O}$  (eliminación de Hofmann). ¿La estereoquímica del alqueno producido es *Z* o *E*? Explique su respuesta.

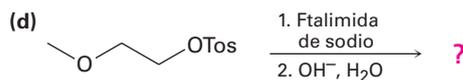
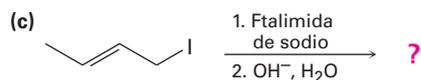
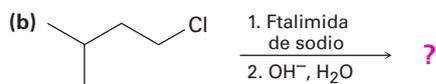
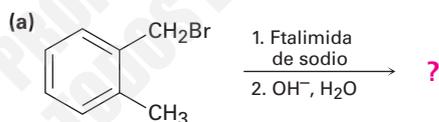


24.29 ¿Cuál átomo de nitrógeno es más básico en el siguiente compuesto? Explique.

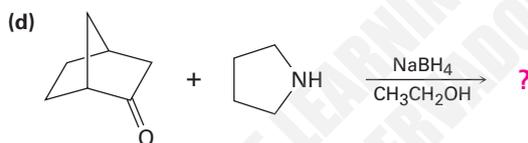
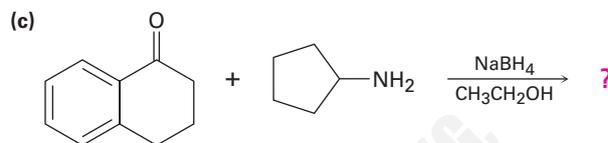
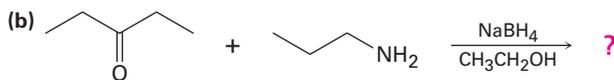
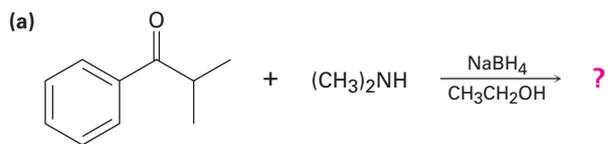


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

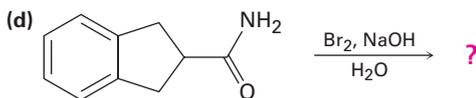
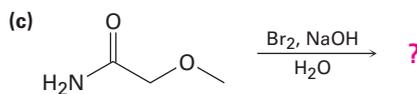
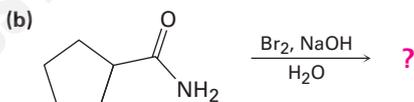
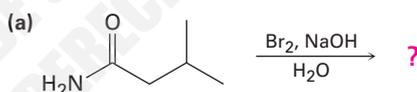
24.30 Prediga los productos de adición de cada una de las siguientes reacciones y proponga un mecanismo.



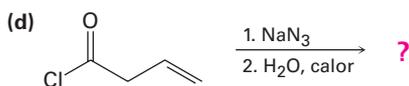
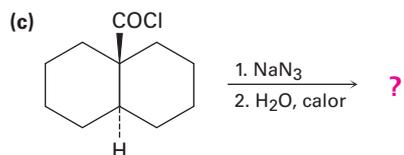
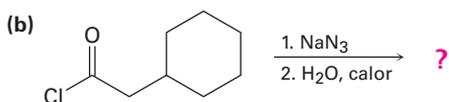
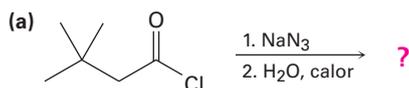
24.31 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.



24.32 Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.

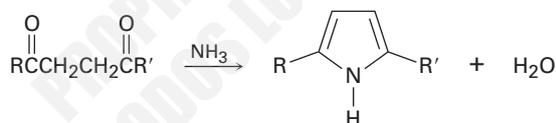


**24.33** Prediga los productos principales y demuestre el mecanismo completo de cada una de las siguientes reacciones.

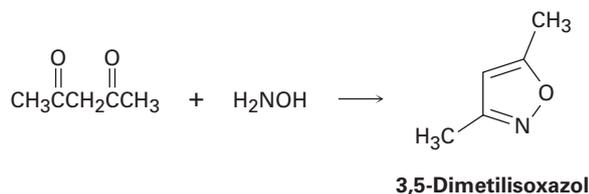


**24.34** La diazotización de la anilina involucra, en primer lugar, la formación de  $\text{NO}^+$  (ion nitrosonio), mediante la deshidratación del ácido nitroso con el ácido sulfúrico. El nitrógeno de la anilina actúa como nucleófilo y se pierde una molécula de agua. Proponga un mecanismo para la formación de la sal de diazonio de la anilina. Utilice flechas curvas para demostrar todos los movimientos de los electrones.

**24.35** Los pirroles sustituidos se preparan con frecuencia por el tratamiento de una 1,4-dicetona con amoníaco. Proponga un mecanismo para la formación del producto.

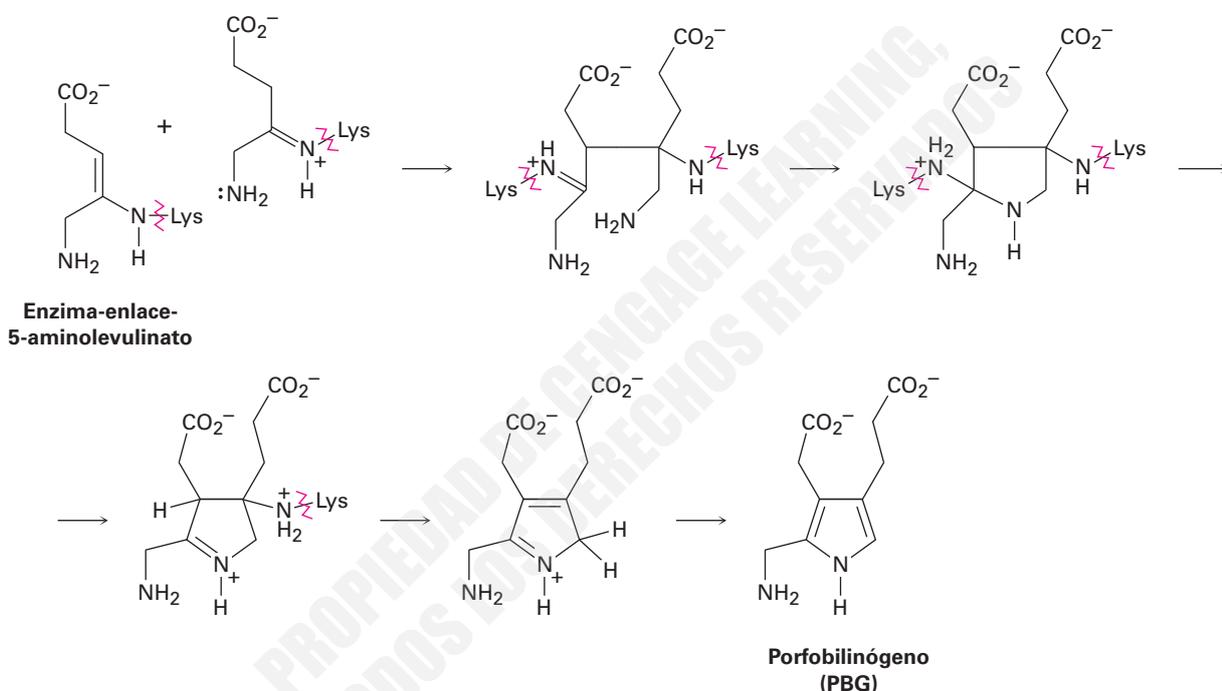


**24.36** El 3,5-dimetilisoxazol se prepara por la reacción de 2,4-pentanodiona con hidroxilamina. Proponga un mecanismo para la formación del producto.

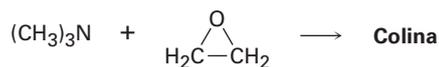


**24.37** Un problema con la aminación reductiva como un método de síntesis de aminas es que en algunas ocasiones se obtienen subproductos; por ejemplo, la aminación reductiva del benzaldehído con metilamina conduce a una mezcla de *N*-metilbencilamina y *N*-metildibencilamina. ¿Cómo supone que se forme como subproducto la amina terciaria? Proponga un mecanismo.

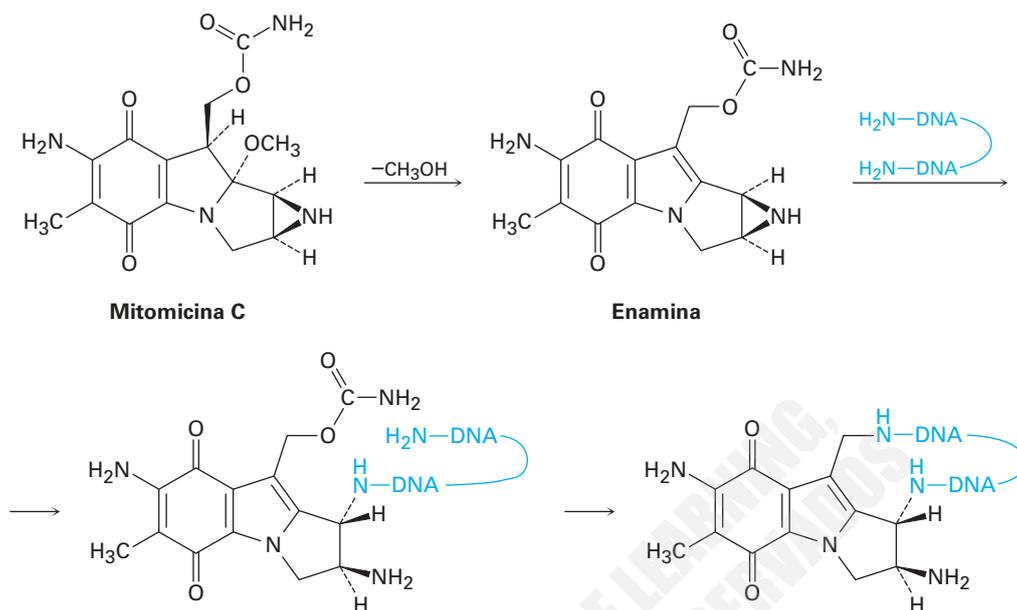
**24.38** La clorofila, el hemo, la vitamina B<sub>12</sub> y una multitud de otras sustancias se biosintetizan a partir del porfobilinógeno (PBG), el cual se forma a partir de la condensación de dos moléculas del 5-aminolevulinato. Los dos 5-aminolevulinatos están unidos a los aminoácidos lisina (Lys) en la enzima, uno en la forma enamina y uno en la forma imina, y se piensa que su condensación ocurre por los pasos siguientes. Utilizando flechas curvas, muestre el mecanismo de cada paso.



**24.39** La colina, un componente de los fosfolípidos en las membranas celulares, puede prepararse por la reacción S<sub>N</sub>2 de trimetilamina con óxido de etileno. Muestre la estructura de la colina y proponga un mecanismo para la reacción.

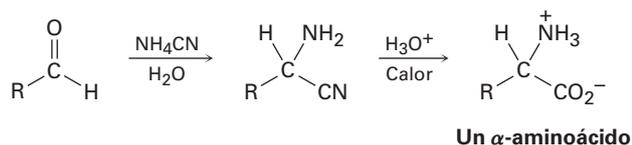


24.40 El antibiótico antitumoral mitomicina C funciona formando enlaces cruzados en las cadenas de ADN.

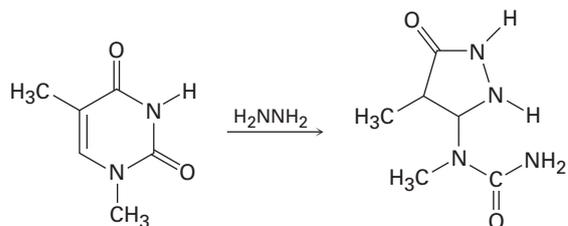


- (a) El primer paso es la pérdida de metóxido y la formación de un ion iminio intermediario que se desprotona para dar una enamina. Muestre el mecanismo.
- (b) El segundo paso es la reacción de la enamina con el ADN para abrir el anillo de tres miembros que contiene nitrógeno (aziridina). Muestre el mecanismo.
- (c) El tercer paso es la pérdida de carbamato ( $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$ ) y la formación de un ion iminio insaturado, seguida por una adición conjugada de otra parte de la cadena de ADN. Muestre el mecanismo.

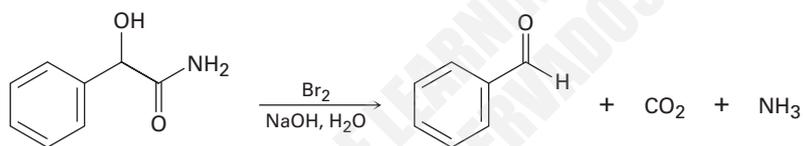
24.41 Los  $\alpha$ -aminoácidos pueden prepararse por la síntesis de Strecker, un proceso de dos pasos en el que un aldehído es tratado con cianuro de amonio seguido por la hidrólisis del aminonitrilo intermediario con ácido acuoso. Proponga un mecanismo para la reacción.



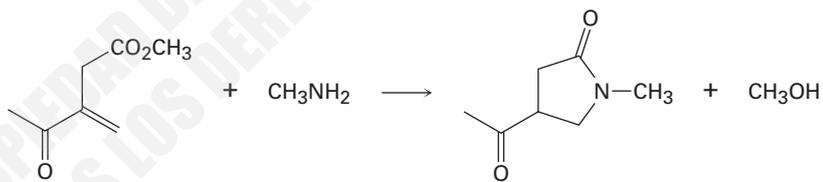
- 24.42** Una de las reacciones utilizadas en la determinación de la secuencia de nucleótidos en una cadena de ADN es la reacción con hidracina. Proponga un mecanismo para la reacción siguiente, la cual ocurre por una adición conjugada inicial seguida por la formación interna de amidas.



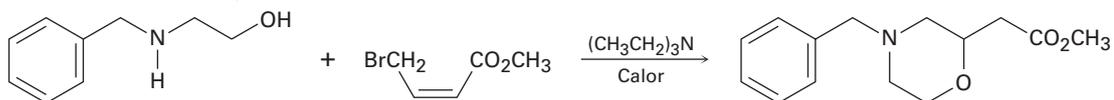
- 24.43** Cuando se trata una  $\alpha$ -hidroxiamida con  $\text{Br}_2$  en  $\text{NaOH}$  acuoso en las condiciones del rearrreglo de Hofmann, ocurre la pérdida de  $\text{CO}_2$  y se forma un aldehído de cadena acortada. Proponga un mecanismo.



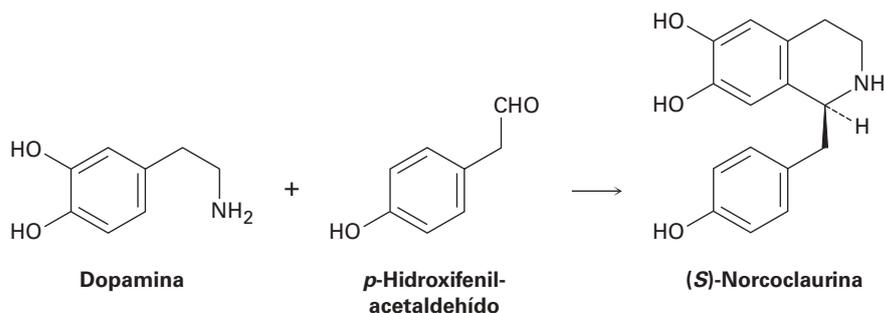
- 24.44** La siguiente transformación involucra una reacción de adición nucleofílica conjugada (sección 19.13), seguida por una reacción de sustitución nucleofílica en el grupo acilo intramolecular (sección 21.2). Muestre el mecanismo.



- 24.45** Proponga un mecanismo para la siguiente reacción:



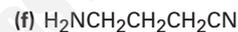
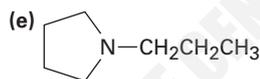
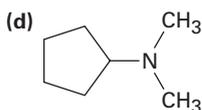
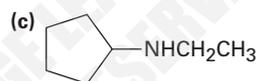
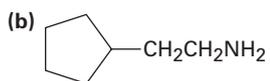
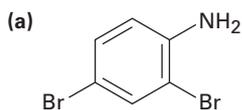
24.46 Un paso en la biosíntesis de la morfina es la reacción de dopamina con *p*-hidroxifenilacetaldehído para dar (*S*)-norcoclaurina. Suponiendo que la reacción es catalizada por un ácido, proponga un mecanismo.



### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Nomenclatura de aminas

24.47 Nombre los siguientes compuestos:



24.48 Dibuje las estructuras que correspondan a los siguientes nombres IUPAC:

(a) *N,N*-Dimetilánilina

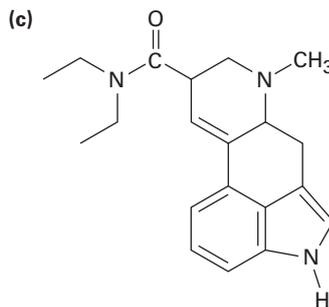
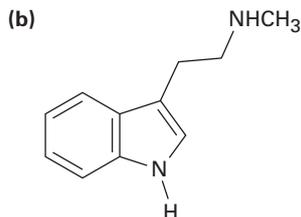
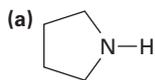
(b) (Ciclohexilmetil)amina

(c) *N*-Metilciclohexilamina

(d) (2-Metilciclohexil)amina

(e) Ácido 3-(*N,N*-dimetilamino)propanoico

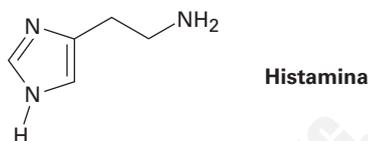
24.49 Clasifique como primario, secundario o terciario cada uno de los átomos de nitrógeno de la amina en las siguientes sustancias:



Dietilamida del ácido lisérgico

### Basicidad de las aminas

- 24.50** Aunque el pirrol es un base mucho más débil que la mayor parte de las otras aminas, es un ácido mucho más fuerte ( $pK_a \approx 15$  para el pirrol contra 35 para la dietilamina). El protón N–H es sustraído fácilmente por una base para producir el anión pirrol,  $C_4H_4N^-$ . Explique este hecho.
- 24.51** La histamina, cuya liberación en el organismo dispara las secreciones nasales y constriñe las vías respiratorias, tiene tres átomos de nitrógeno. Enlístelos en orden creciente de basicidad y explique su ordenamiento.

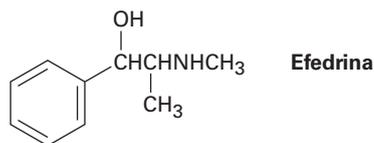


- 24.52** Explique el hecho de que la *p*-nitroanilina ( $pK_a = 1.0$ ) es menos básica que la *m*-nitroanilina ( $pK_a = 2.5$ ) por un factor de 30. Dibuje las estructuras de resonancia para apoyar su argumento. (Los valores de  $pK_a$  se refieren a los iones amonio correspondientes.)

### Síntesis de aminas

- 24.53** ¿Cómo prepararía las siguientes sustancias a partir de 1-butanol?
- (a) Butilamina    (b) Dibutilamina    (c) Propilamina  
(d) Pentilamina    (e) *N,N*-Dimetilbutilamina    (f) Propeno
- 24.54** ¿Cómo prepararía las siguientes sustancias a partir de ácido pentanoico?
- (a) Pentanamida    (b) Butilamina    (c) Pentilamina  
(d) Ácido 2-bromopentanoico    (e) Hexanonitrilo    (f) Hexilamina
- 24.55** ¿Cómo prepararía anilina a partir de las siguientes materias primas?
- (a) Benceno    (b) Benzamida    (c) Tolueno
- 24.56** ¿Cómo prepararía bencilamina,  $C_6H_5CH_2NH_2$ , a partir del benceno? Se necesita más de un paso.
- 24.57** ¿Cómo podría preparar pentilamina a partir de las siguientes materias primas?
- (a) Pentanamida    (b) Pentanonitrilo    (c) 1-Buteno  
(d) Hexanamida    (e) 1-Butanol    (f) 5-Deceno  
(g) Ácido pentanoico

- 24.58 ¿Cómo podría utilizarse una aminación reductiva para sintetizar efedrina, un amino alcohol que se utiliza ampliamente para el tratamiento del asma bronquial?



### Reacciones de aminas

- 24.59 ¿Cómo convertiría la anilina en cada uno de los productos siguientes?

(a) Benceno                      (b) Benzamida                      (c) Tolueno

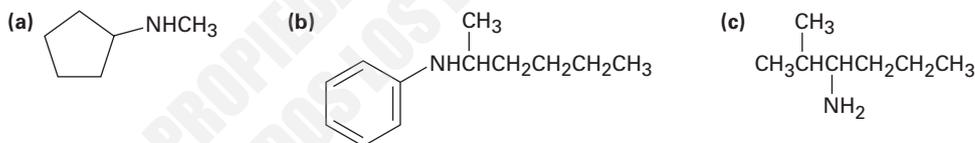
- 24.60 Dé las estructuras de los productos orgánicos importantes que esperaría de la reacción de *m*-toluidina (*m*-metilanilina) con los siguientes reactivos:

(a) Br<sub>2</sub> (1 equivalente)                      (b) CH<sub>3</sub>I (en exceso)  
 (c) CH<sub>3</sub>COCl en piridina                      (d) El producto de (c), después HSO<sub>3</sub>Cl

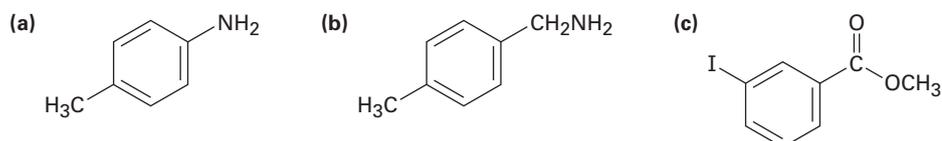
- 24.61 Muestre los productos de la reacción de *p*-bromoanilina con los siguientes reactivos:

(a) CH<sub>3</sub>I (exceso)                      (b) HCl                      (c) HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 (d) CH<sub>3</sub>COCl                      (e) CH<sub>3</sub>MgBr                      (f) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl, AlCl<sub>3</sub>  
 (g) Producto de (c) con CuCl, HCl  
 (h) Producto de (d) con CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl, AlCl<sub>3</sub>

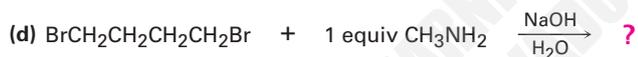
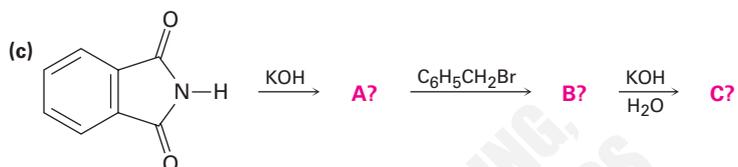
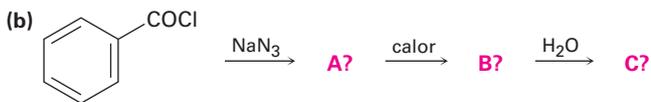
- 24.62 ¿Cuáles son los productos principales que esperaría de la eliminación de Hofmann de las siguientes aminas?



- 24.63 ¿Cómo prepararía los compuestos siguientes a partir del tolueno? En algunos casos es necesaria una reacción de reemplazo de diazonio.

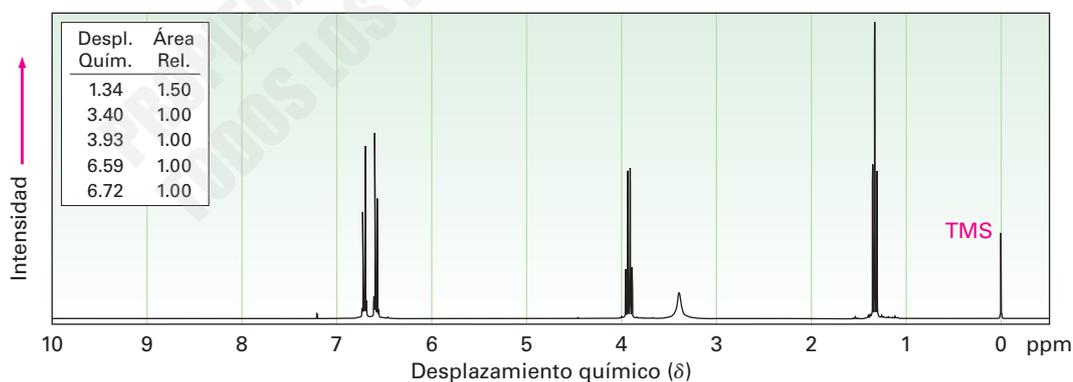


24.64 Prediga el (los) producto(s) de las siguientes reacciones. Si se forma más de un producto, diga cuál es el principal.



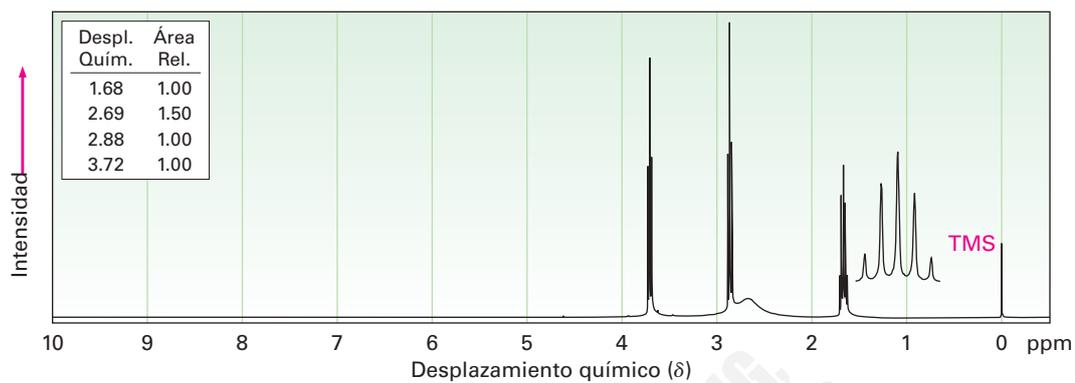
### Espectroscopía

24.65 La fenacetina, una sustancia que se utilizaba en los remedios para el dolor de cabeza de venta sin receta, tiene la fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . La fenacetina es neutra y no se disuelve en ácido o en base. Cuando se calienta con NaOH acuoso, la fenacetina produce una amina,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ , cuyo espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se muestra. Cuando se calienta con HI, la amina se rompe en un aminofenol,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ . ¿Cuál es la estructura de la fenacetina y cuáles son las estructuras de la amina y del aminofenol?

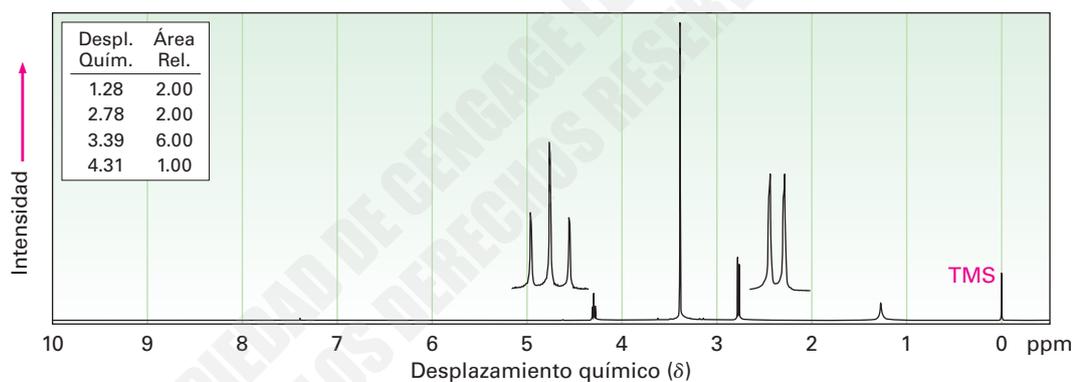


24.66 Proponga estructuras para las aminas con los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

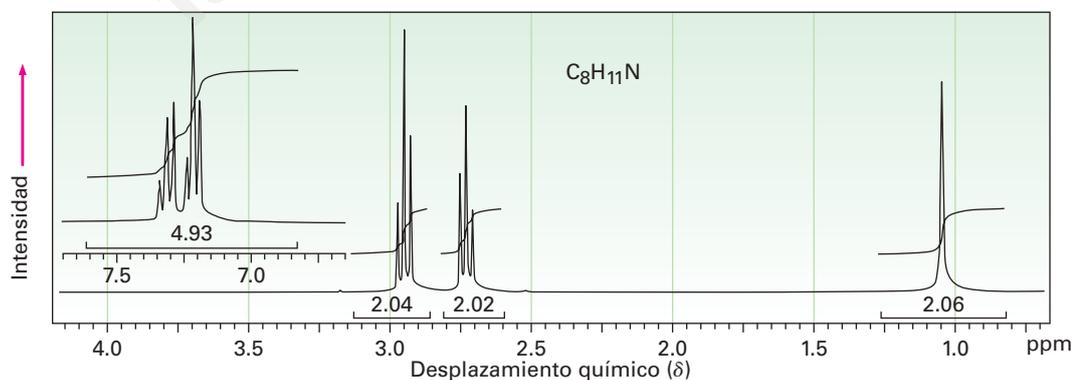
(a)  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$



(b)  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$



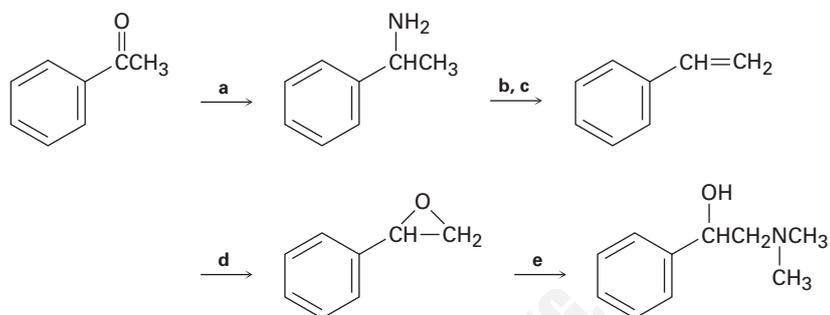
(c)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$



**24.67** Dibuje la estructura de la amina que produce el espectro de la  $^1\text{H-RMN}$  del problema 24.66 (c). Este compuesto muestra un solo pico fuerte en su espectro IR, a los  $3280\text{ cm}^{-1}$ .

### Problemas generales

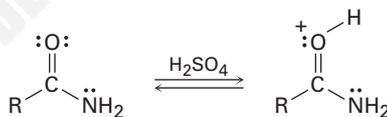
**24.68** Llene con los reactivos faltantes a-e el siguiente esquema de reacciones:



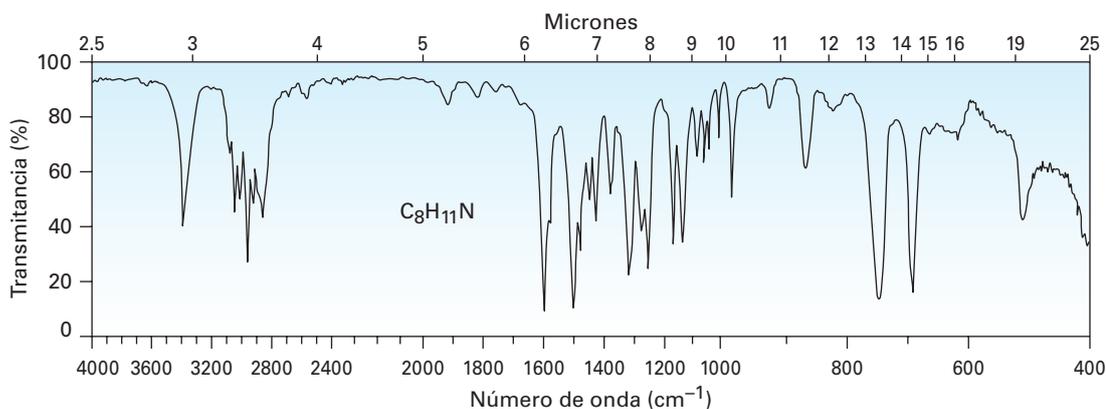
**24.69** El oxazol es un heterociclo aromático de cinco miembros. ¿Esperaría que el oxazol sea más básico o menos básico que el pirrol? Explique su razonamiento.



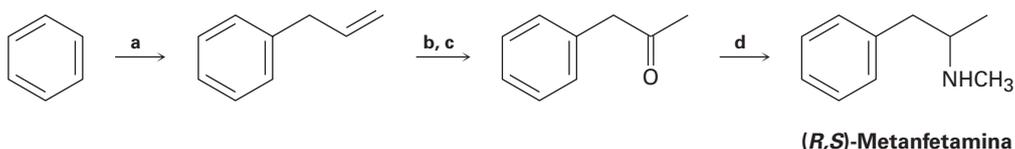
**24.70** La protonación de una amida utilizando un ácido fuerte ocurre en el oxígeno en lugar de en el nitrógeno. Sugiera una razón para este comportamiento, tomando en cuenta la resonancia.



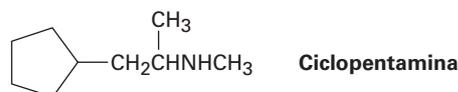
**24.71** Deduzca la estructura del compuesto con la fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  que pueda producir el siguiente espectro IR.



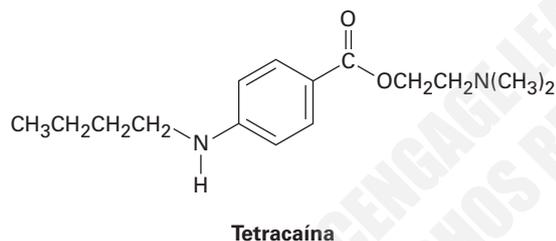
- 24.72 Llene con los reactivos faltantes *a-d* la siguiente síntesis de la metanfetamina racémica a partir del benceno.



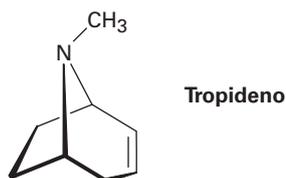
- 24.73 La ciclopentamina es un estimulante del sistema nervioso central parecido a la anfetamina. Proponga una síntesis de la ciclopentamina a partir de compuestos de cinco carbonos o menos.



- 24.74 La tetracaína es una sustancia utilizada como un anestésico epidural.

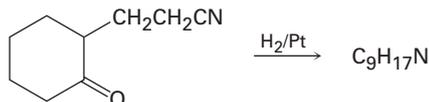


- (a) ¿Cómo prepararía la tetracaína a partir del derivado de la anilina correspondiente,  $\text{ArNH}_2$ ?
- (b) ¿Cómo prepararía la tetracaína a partir del ácido *p*-nitrobenzoico?
- (c) ¿Cómo prepararía la tetracaína a partir del benceno?
- 24.75 La atropina,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ , es un alcaloide venenoso aislado de las hojas y las raíces de la *Atropa belladonna*, la belladona. En pequeñas dosis, la atropina actúa como relajante muscular; 0.5 ng (nanogramo,  $10^{-9}$  g) son suficientes para ocasionar la dilatación de las pupilas. En la hidrólisis básica, la atropina produce ácido trópico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , y tropina,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ . La tropina es un alcohol ópticamente inactivo que produce tropideno en su deshidratación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Proponga una estructura para la atropina.

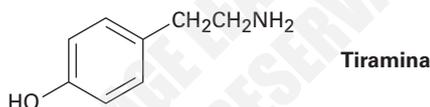


- 24.76 El tropideno (problema 24.75) puede convertirse por una serie de pasos en tropilideno (1,3,5-cicloheptatrieno). ¿Cómo realizaría esta conversión?

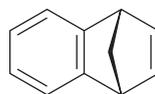
- 24.77 Proponga una estructura para el producto con la fórmula  $C_9H_{17}N$  que se obtiene cuando se reduce catalíticamente la 2-(2-cianoetil)ciclohexanona.



- 24.78 La coniína (o cicutina),  $C_8H_{17}N$ , es el principio tóxico de la cicuta venenosa que bebió Sócrates. Cuando se somete a la eliminación de Hofmann, la coniína produce 5-(*N,N*-dimetilamino)-1-octeno. Si la coniína es una amina secundaria, ¿cuál es su estructura?
- 24.79 ¿Cómo sintetizaría la coniína (problema 24.78) a partir del acrilonitrilo ( $H_2C=CHCN$ ) y del 3-oxohexanoato de etilo ( $CH_3CH_2CH_2COCH_2CO_2Et$ )? (Sugerencia: véase el problema 24.77.)
- 24.80 La tiramina es un alcaloide que se encuentra, entre otros sitios, en el muérdago y en el queso maduro. ¿Cómo sintetizaría la tiramina a partir del benceno? ¿Y a partir del tolueno?

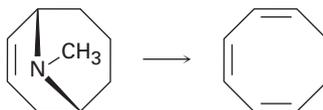


- 24.81 La reacción del ácido antranílico (ácido *o*-aminobenzoico) con  $HNO_2$  y  $H_2SO_4$  produce una sal de diazonio que puede tratarse con una base para producir un carboxilato de diazonio neutro.
- (a) ¿Cuál es la estructura del carboxilato de diazonio neutro?
- (b) Calentando el carboxilato de diazonio se produce  $CO_2$ ,  $N_2$  y un intermediario que reacciona con 1,3-ciclopentadieno para generar el producto siguiente:



¿Cuál es la estructura del intermediario y qué tipo de reacción experimenta con el ciclopentadieno?

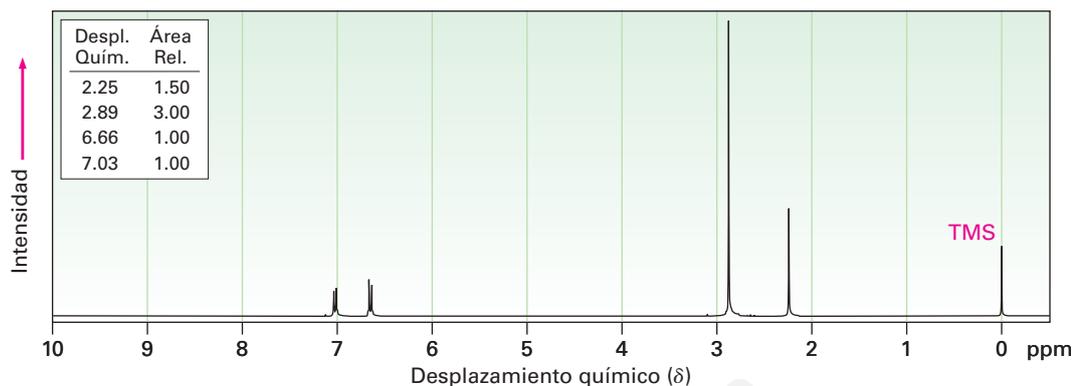
- 24.82 El ciclooctatetraeno se sintetizó por primera vez en 1911 por una ruta que involucra la transformación siguiente:



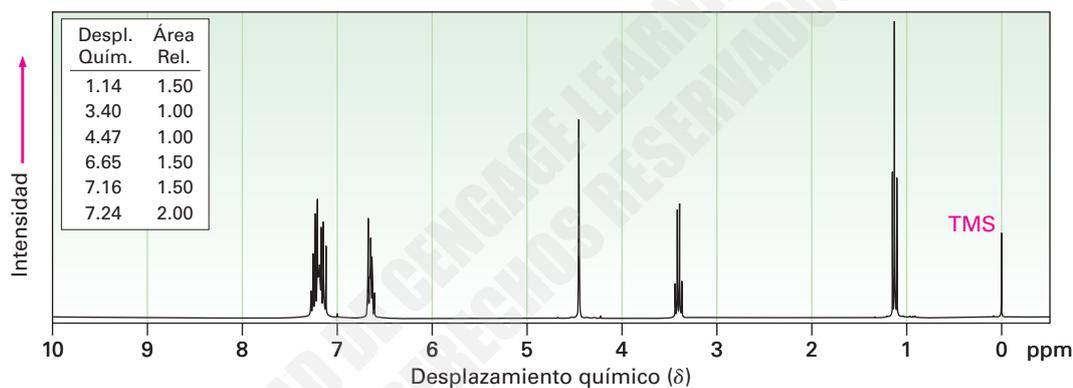
¿Cómo podría utilizar la eliminación de Hofmann para realizar esta reacción? ¿Cómo finalizaría la síntesis convirtiendo el ciclooctatrieno en ciclooctatetraeno?

24.83 Proponga estructuras para las aminas con los siguientes espectros de  $^1\text{H}$ -RMN:

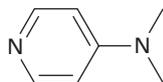
(a)  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$



(b)  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$



24.84 La 4-dimetilaminopiridina (DMAP), actúa como catalizador en las reacciones de transferencia de acilos. Su capacidad catalítica surge de su carácter nucleofílico en el nitrógeno de la piridina, y no en el grupo dimetilamino. Explique este comportamiento tomando en cuenta la resonancia.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 25

**Biomoléculas:  
carbohidratos**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

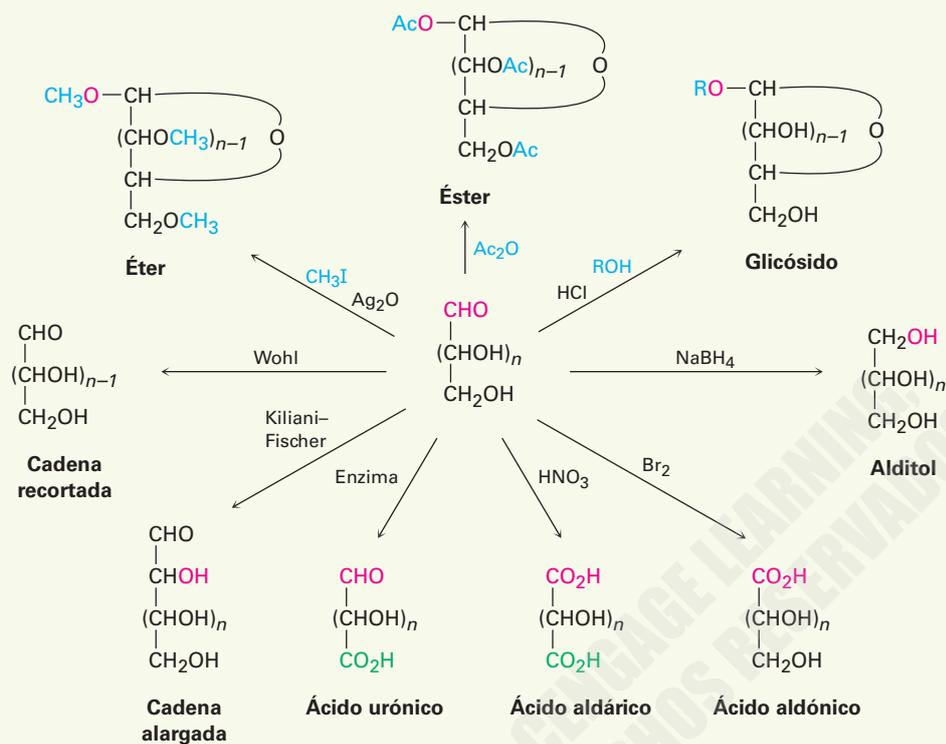
CORNELL UNIVERSITY



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## RESUMEN DE REACCIONES



## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 25.1 a 25.25 aparecen dentro del capítulo.)

25.26 Identifique las siguientes aldosas y diga si cada una es un azúcar D o L.

(a)



(b)

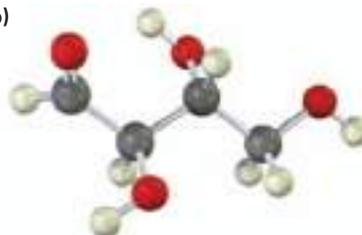


**25.27** Dibuje las proyecciones de Fischer de las siguientes moléculas, colocando de la manera habitual el grupo carbonilo en la parte superior. Identifique cada una como azúcar D o L.

(a)



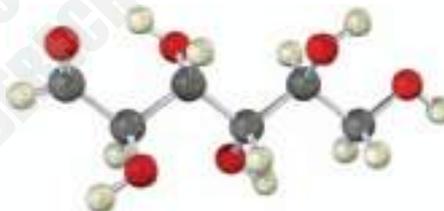
(b)



**25.28** La siguiente estructura es la de una L-aldohexosa en su forma piranosa. Identifíquela y diga si es un anómero  $\alpha$  o  $\beta$ .



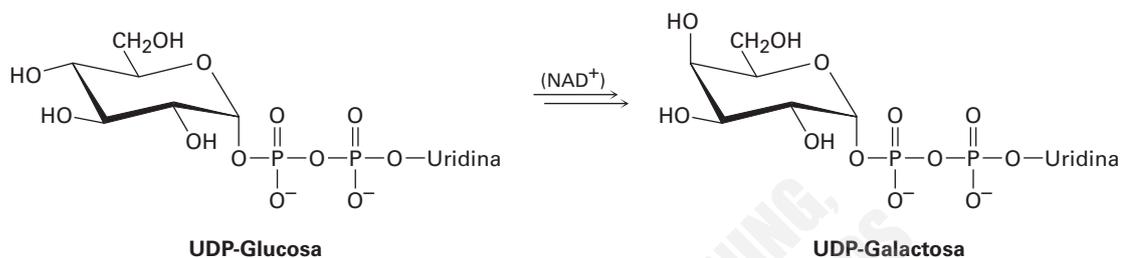
**25.29** El modelo siguiente es de una aldohexosa:



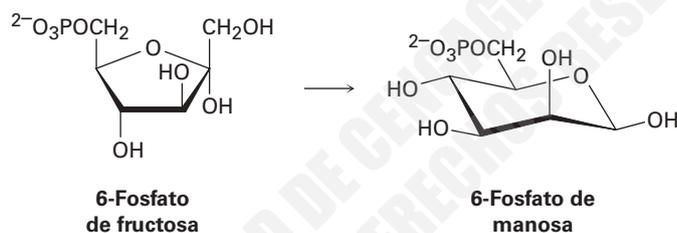
- (a) Dibuje las proyecciones de Fischer del azúcar, su enantiómero y su diastereómero.
- (b) ¿Es un azúcar D o un azúcar L? Explique.
- (c) Dibuje el anómero  $\beta$  del azúcar en su forma furanosa..

## PROBLEMAS DE MECANISMOS

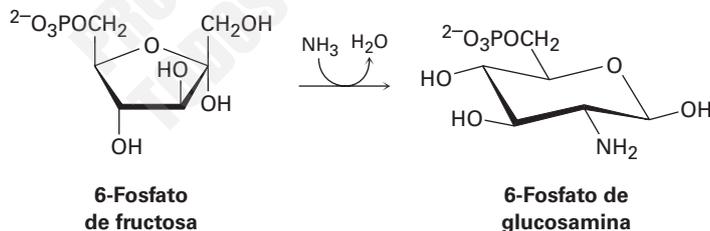
- 25.30** La galactosa, uno de los ocho monosacáridos esenciales (**sección 25.7**), se biosintetiza a partir de la UDP-glucosa por medio de la enzima galactosa 4-epimerasa, donde UDP = difosfato de uridililo (un difosfato de ribonucleótido; **sección 28.1**). La enzima requiere  $\text{NAD}^+$  para la actividad (**sección 17.7**), pero no es un reactivo estequiométrico y el NADH no es el producto final de la reacción. Proponga un mecanismo.



- 25.31** La manosa, uno de los ocho monosacáridos esenciales (**sección 25.7**), se biosintetiza como su derivado 6-fosfato a partir de la 6-fosfato de fructosa. No se requiere cofactor de la enzima. Proponga un mecanismo.

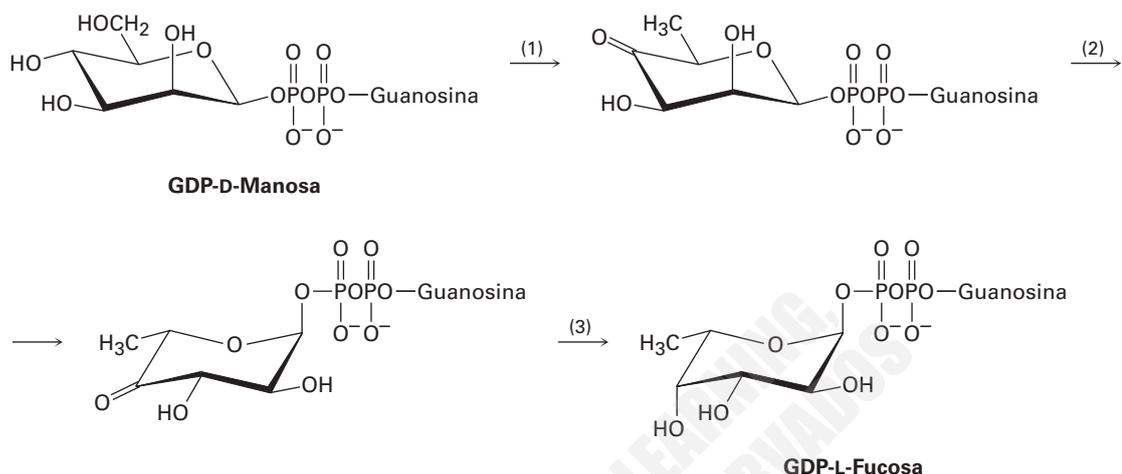


- 25.32** La glucosamina, uno de los ocho monosacáridos esenciales (**sección 25.7**), se biosintetiza como derivado 6-fosfato a partir de la 6-fosfato de fructosa por la reacción con amoníaco. Proponga un mecanismo.





**25.35** La L-fucosa, uno de los ocho monosacáridos esenciales (**sección 25.7**), se biosintetiza a partir de la GDP-D-manosa por la secuencia de reacción de tres pasos siguiente, donde GDP = difosfato de guanósina (un difosfato de ribonucleósido; **sección 28.1**):

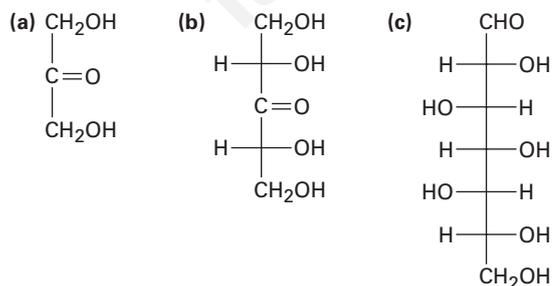


- (a) El paso 1 involucra una oxidación a una cetona, una deshidratación a una enona y una reducción conjugada. El paso requiere  $\text{NADP}^+$ , pero no se forma  $\text{NADPH}$  como un producto final de la reacción. Proponga un mecanismo.
- (b) El paso 2 lleva a cabo dos epimerizaciones y utiliza sitios ácidos y básicos en la enzima, pero no requiere una coenzima. Proponga un mecanismo.
- (c) El paso 3 requiere  $\text{NADPH}$  como coenzima. Muestre el mecanismo.

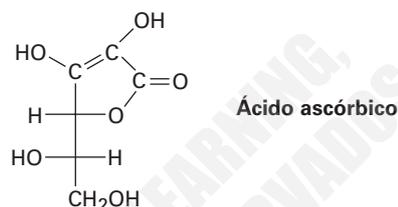
## PROBLEMAS ADICIONALES

### Estructuras de carbohidratos

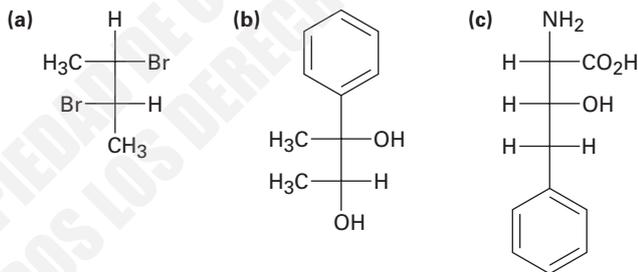
**25.36** Clasifique cada uno de los siguientes azúcares. (Por ejemplo, la glucosa es una aldohexosa.)



- 25.37** Escriba estructuras de cadena abierta para los siguientes:
- (a) Una cetotetrosa      (b) Una cetopentosa  
 (c) Una desoxialdohexosa      (d) Un azúcar amino de cinco carbonos
- 25.38** ¿Cuál es la relación estereoquímica de la D-ribosa con la L-xilosa? ¿Qué generalizaciones puede hacer acerca de las siguientes propiedades de los dos azúcares?
- (a) Punto de fusión      (b) Solubilidad en agua  
 (c) Rotación específica      (d) Densidad
- 25.39** ¿El ácido ascórbico (vitamina C) tiene una configuración D o L?



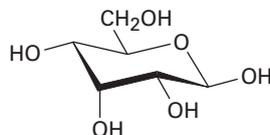
- 25.40** Dibuje la forma furanosa tridimensional del ácido ascórbico (problema 25.39) y asigne la estereoquímica *R* o *S* a cada centro quiral.
- 25.41** Asigne la configuración *R* o *S* a cada centro quiral en las siguientes moléculas:



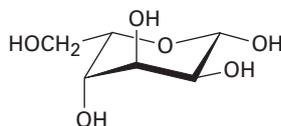
- 25.42** Dibuje proyecciones de Fischer de las siguientes moléculas:
- (a) El enantiómero *S* del 2-bromobutano  
 (b) El enantiómero *R* de la alanina,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$   
 (c) El enantiómero *R* del ácido 2-hidroxiopropanoico  
 (d) El enantiómero *S* del 3-metilhexano

**25.43** Dibuje proyecciones de Fischer para las dos aldohexosas D cuya estereoquímica en C3, C4, C5 y C6 es la misma que la de la D-glucosa en C2, C3, C4 y C5.

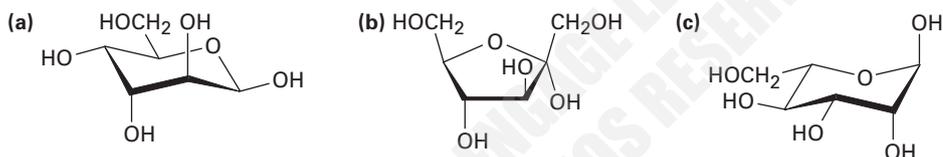
**25.44** La siguiente estructura cíclica corresponde a la alosa. ¿Es una forma furanosa o una piranosa? ¿Es un anómero  $\alpha$  o  $\beta$ ? ¿Es un azúcar D o L?



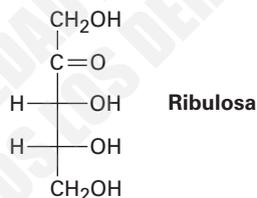
**25.45** ¿Cuál es el nombre completo del siguiente azúcar?



**25.46** Escriba los siguientes azúcares en sus formas de cadena abierta:



**25.47** Dibuje la D-ribulosa en su forma de  $\beta$ -hemiacetal cíclico de cinco miembros.



**25.48** Observe la estructura de la D-talosa en la figura 25.3 y dibuje el anómero  $\beta$  en su forma piranosa. Identifique como axiales o ecuatoriales los sustituyentes en el anillo.

### Reacciones de carbohidratos

**25.49** Dibuje estructuras para los productos que esperarías obtener de la reacción de  $\beta$ -D-talopiranososa con cada uno de los siguientes reactivos:

- (a)  $\text{NaBH}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$     (b)  $\text{HNO}_3$  diluido y caliente  
 (c)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$             (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$   
 (e)  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$             (f)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , piridina

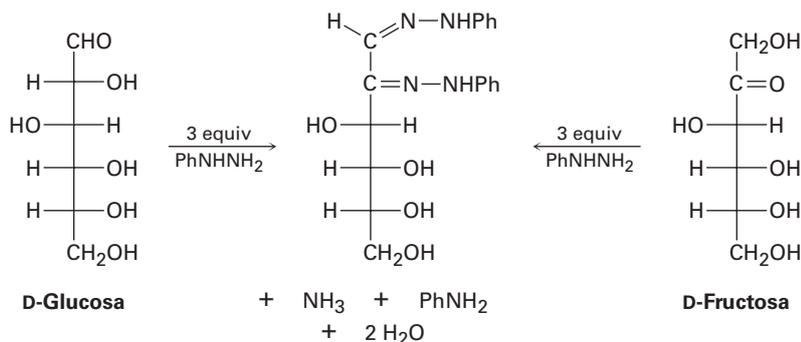
- 25.50** ¿Cuántas D-2-cetohexosas son posibles? Dibújelas.
- 25.51** Una de las D-2-cetohexosas se llama *sorbosa*. En el tratamiento con  $\text{NaBH}_4$ , la sorbosa produce una mezcla de gulitol e iditol. ¿Cuál es la estructura de la sorbosa?
- 25.52** Otra D-2-cetohexosa, la *psicosa*, produce una mezcla de alitol y altritol cuando se reduce con  $\text{NaBH}_4$ . ¿Cuál es la estructura de la psicosa?
- 25.53** La L-gulosa puede prepararse a partir de la D-glucosa por una ruta que comienza con la oxidación del ácido D-glucárico, el cual se cicla para formar dos lactonas con anillo de seis miembros. El separar las lactonas y reducir las con una amalgama de sodio da D-glucosa y L-gulosa. ¿Cuáles son las estructuras de las dos lactonas y cuál se reduce a L-gulosa?
- 25.54** La genciobiosa, un disacárido raro que se encuentra en el azafrán y en la genciana, es un azúcar reductor y únicamente forma D-glucosa en la hidrólisis con un ácido acuoso. La reacción de la genciobiosa con yodometano y  $\text{Ag}_2\text{O}$  produce un derivado octametilado, el cual puede hidrolizarse con un ácido acuoso para dar 1 equivalente de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucopiranosas y 1 equivalente de 2,3,4-tri-O-metil-D-glucopiranosas. Si la genciobiosa contiene un enlace  $\beta$ -glicosídico, ¿cuál es su estructura?

### Problemas generales

- 25.55** Todas las aldosas exhiben mutarrotación; por ejemplo, la  $\alpha$ -D-galactopiranosas tiene una  $[\alpha]_{\text{D}} = +150.7$ , and  $\beta$ -D-galactopiranosas tiene una  $[\alpha]_{\text{D}} = +52.8$ . Si se disuelve cualquier anómero en agua y se permite que alcance el equilibrio, la rotación específica de la disolución es de  $+80.2$ . ¿Cuáles son los porcentajes de cada anómero en equilibrio? Dibuje las formas piranosas de ambos anómeros.
- 25.56** ¿Qué otra D-aldohexosa da el mismo alditol que la D-talosa?
- 25.57** ¿Cuáles de las ocho aldohexosas D dan los mismos ácidos aldáricos que sus enantiómeros L?
- 25.58** ¿Cuál de las otras tres D-aldopentosas da el mismo ácido aldárico que la D-lixosa?
- 25.59** Dibuje la estructura de la L-galactosa y responda las siguientes preguntas:
- (a) ¿Cuáles otras aldohexosas dan el mismo ácido aldárico que la L-galactosa en la oxidación con  $\text{HNO}_3$  caliente?
- (b) ¿La otra aldohexosa es un azúcar D o un azúcar L?
- (c) Dibuje esta otra aldohexosa en su conformación piranosas más estable.

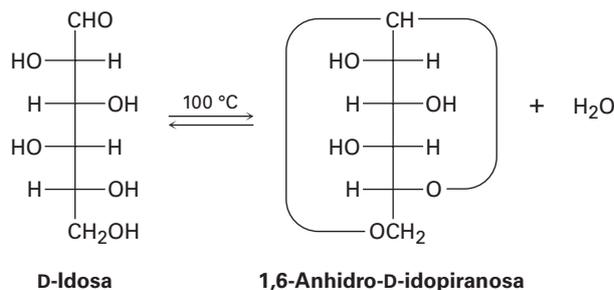
- 25.60** La amigdalina, o laetrilo, es un glicósido cianogénico aislado en 1830 a partir de las semillas de almendra y de albaricoque. La hidrólisis ácida de la amigdalina libera HCN junto con benzaldehído y 2 equivalentes de D-glucosa. Si la amigdalina es un  $\beta$ -glicósido de la cianohidrina del benzaldehído con genciobiosa (problema 21.54), ¿cuál es su estructura?
- 25.61** La trehalosa es un disacárido no reductor que es hidrolizado por un ácido acuoso para producir dos equivalentes de D-glucosa. La metilación seguida por hidrólisis produce equivalentes de 2,3,4,6-tetra-O-metilglucosa. ¿Cuántas estructuras son posibles para la trehalosa?
- 25.62** La trehalosa (problema 25.61) es rota por enzimas que hidrolizan  $\alpha$ -glicósidos pero no por enzimas que hidrolizan  $\beta$ -glicósidos. ¿Cuál es la estructura y el nombre sistemático de la trehalosa?
- 25.63** La isotrehalosa y la neotrehalosa son similares químicamente a la trehalosa (problemas 25.61 y 25.62) excepto en que la neotrehalosa sólo es hidrolizada por enzimas  $\beta$ -glicosidasas, mientras que la isotrehalosa es hidrolizada por enzimas  $\alpha$  y  $\beta$ -glicosidasas. ¿Cuáles son las estructuras de la isotrehalosa y de la neotrehalosa?
- 25.64** La D-manosa reacciona con acetona para dar un derivado de diisopropilideno (problema 25.33) que sigue siendo reductor hacia el reactivo de Tollens. Proponga una estructura probable para este derivado.
- 25.65** La glucosa y la manosa puede interconvertirse (en rendimiento bajo) por el tratamiento con NaOH acuoso diluido. Proponga un mecanismo.
- 25.66** Proponga un mecanismo que explique el hecho de que el ácido D-glucónico y el ácido D-manónico se interconvierten cuando se calientan en el disolvente piridina.
- 25.67** Los *ciclitoles* son un grupo de derivados de azúcares carboxílicos que tienen la formulación general 1,2,3,4,5,6-ciclohexanoheptol. ¿Cuántos ciclitoles estereoisómeros son posibles? Dibuje sus conformaciones de silla.
- 25.68** El compuesto **A** es una D-aldopentosa que puede oxidarse a un ácido aldárico ópticamente inactivo **B**. En la extensión de la cadena de Kiliani-Fischer, **A** se convierte en **C** y **D**; **C** puede oxidarse a un ácido aldárico ópticamente activo **E**, pero **D** se oxida a un ácido aldárico ópticamente inactivo **F**. ¿Cuáles son las estructuras de **A–F**?

- 25.69** Los azúcares simples experimentan una reacción con la fenilhidracina,  $\text{PhNHNH}_2$ , para producir derivados cristalinos llamados *osazonas*; sin embargo, la reacción es un poco compleja como muestra el hecho de que la glucosa y la fructosa producen la misma osazona.

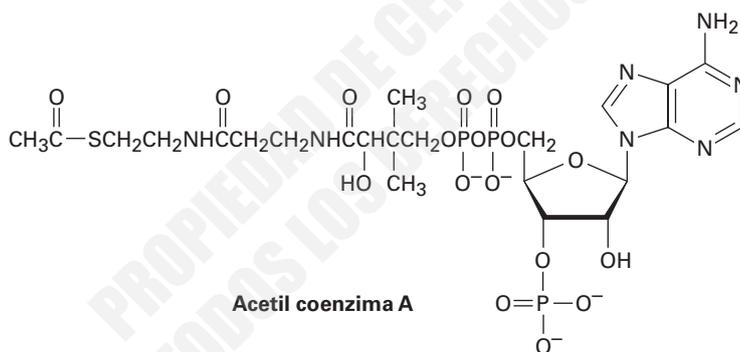


- (a) Dibuje la estructura del tercer azúcar que produce la misma osazona que la glucosa y la fructosa.
- (b) Utilizando la glucosa como ejemplo, el primer paso en la formación de osazonas es la reacción del azúcar con fenilhidracina para producir una imina llamada *fenilhidrazona*. Dibuje la estructura del producto.
- (c) El segundo y tercer pasos en la formación de osazona son la tautomerización de la fenilhidrazona para dar un enol, seguida por la eliminación de la anilina para dar una ceto imina. Dibuje las estructuras del tautómero enol y de la ceto imina.
- (d) El paso final es la reacción de la ceto imina con 2 equivalentes de fenilhidracina para producir la osazona más amoníaco. Proponga un mecanismo para este paso.

- 25.70** Cuando se calienta a 100 °C, la D-idosa experimenta una pérdida reversible de agua y existe principalmente como 1,6-anhidro-D-idopiranososa.



- (a) Dibuje la D-idosa en su forma piranososa, mostrando la conformación de silla más estable del anillo.
- (b) ¿Cuál es más estable, la  $\alpha$ -D-idopiranososa o la  $\beta$ -D-idopiranososa? Explique.
- (c) Dibuje la 1,6-anhidro-D-idopiranososa en su conformación más estable.
- (d) Cuando se calienta a 100 °C, en las mismas condiciones que se utilizan para la D-idosa, la D-glucosa no pierde agua ni existe en una forma 1,6-anhidro. Explique este hecho.
- 25.71** La acetil coenzima A (acetil CoA) es el intermediario clave en el metabolismo de los alimentos. ¿Qué azúcar está presente en la acetil CoA?



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 26

**Biomoléculas:  
aminoácidos, péptidos  
y proteínas**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 26.1 a 26.18 aparecen dentro del capítulo.)

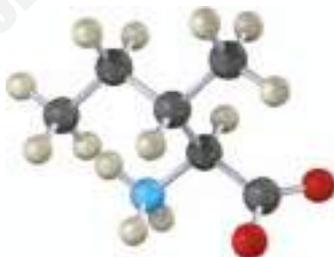
26.19 Identifique los siguientes aminoácidos:



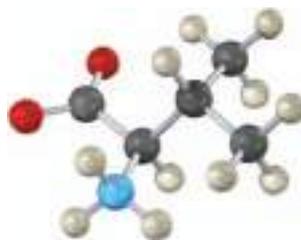
26.20 Dé la secuencia del siguiente tetrapéptido (amarillo = S).



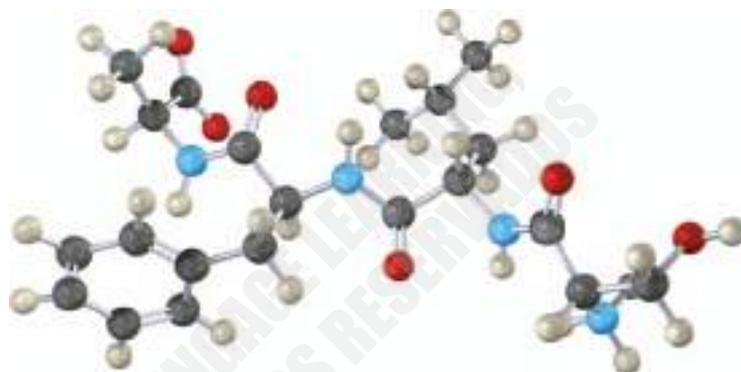
26.21 La isoleucina y la treonina son los únicos aminoácidos con dos centros quirales. Asigne configuración *R* o *S* al átomo de carbono que lleva el grupo metilo en la isoleucina.



26.22 ¿La siguiente estructura es un aminoácido D o un aminoácido L? Identifíquelo.



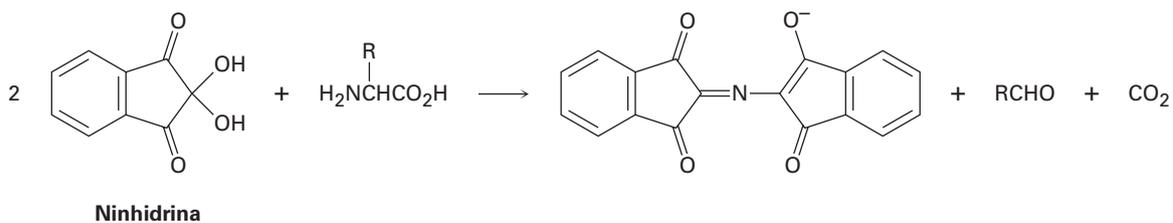
26.23 Dé la secuencia del siguiente tetrapéptido.



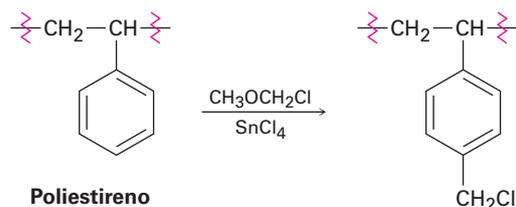
### PROBLEMAS DE MECANISMOS

26.24 La reacción de la ninhidrina con un  $\alpha$ -aminoácido ocurre en varios pasos:

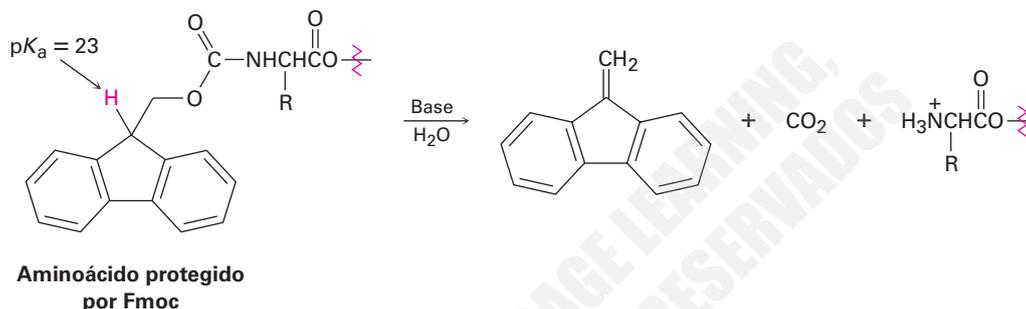
- El primer paso es la formación de una imina por la reacción del aminoácido con la ninhidrina. Muestre su estructura y el mecanismo de su formación.
- El segundo paso es una descarboxilación. Muestre la estructura del producto y el mecanismo de la reacción de descarboxilación.
- El tercer paso es la hidrólisis de una imina para producir una amina y un aldehído. Muestre las estructuras de ambos productos y el mecanismo de la reacción de hidrólisis.
- El paso final es la formación del anión púrpura. Muestre el mecanismo de la reacción.



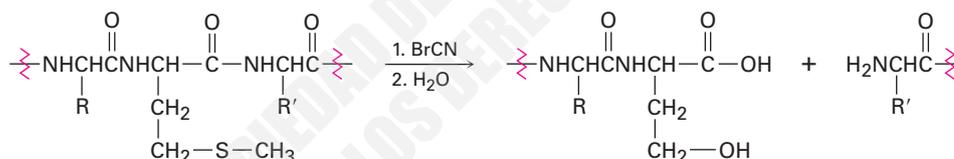
- 26.25** La resina de poliestireno clorometilado que se utiliza para la síntesis de péptidos en fase sólida de Merrifield se prepara cuando se trata el poliestireno con éter clorometil metílico y como catalizador un ácido de Lewis. Proponga un mecanismo para la reacción.



- 26.26** Un grupo protector Fmoc puede eliminarse de un aminoácido cuando se trata con la amina básica piperidina. Proponga un mecanismo.



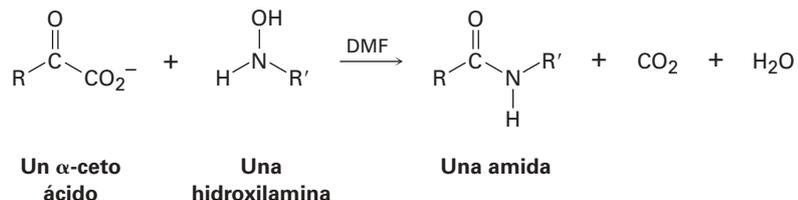
- 26.27** Las proteínas pueden romperse específicamente en el enlace amida en el lado carboxilo de los residuos de metionina por la reacción con bromuro de cianuro,  $\text{BrC}\equiv\text{N}$ .



La reacción ocurre en varios pasos:

- El primer paso es una reacción de sustitución nucleofílica del azufre en la cadena lateral de la metionina con  $\text{BrCN}$  para dar un ion cianosulfonio,  $[\text{R}_2\text{SCN}]^+$ . Muestre la estructura del producto y proponga un mecanismo para la reacción.
- El segundo paso es una reacción  $\text{S}_\text{N}2$  interna, con el oxígeno del grupo carbonilo del residuo de metionina desplazando el grupo saliente azufre cargado positivamente y formando un producto con anillo de cinco miembros. Muestre la estructura del producto y el mecanismo de su formación.
- El tercer paso es una reacción de hidrólisis para separar la cadena de péptido. El grupo carboxilo del antiguo residuo de metionina ahora es parte de un anillo de lactona (éster cíclico). Muestre la estructura de la lactona producida y el mecanismo de su formación.
- El paso final es una hidrólisis de la lactona para dar el producto mostrado. Muestre el mecanismo de la reacción.

- 26.28** Un nuevo método ingenioso para la síntesis de péptidos involucra la formación de un enlace amida por la reacción de un  $\alpha$ -ceto ácido con una *N*-alquilhidroxilamina:



Se piensa que la reacción ocurre por la adición nucleofílica de la *N*-alquilhidroxilamina al ceto ácido como si se formara una oxima (sección 19.8), seguida por descarboxilación y eliminación del agua. Muestre el mecanismo.

### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Estructuras de aminoácidos y quiralidad

- 26.29** Con excepción de la cisteína, sólo se encuentran aminoácidos *S* en las proteínas. Sin embargo, también se encuentran en la naturaleza aminoácidos *R*. La (*R*)-serina se encuentra en las lombrices y la (*R*)-alanina se encuentra en las larvas de los insectos. Dibuje proyecciones de Fischer de la (*R*)-serina y de la (*R*)-alanina. ¿Son éstos aminoácidos *D* o *L*?
- 26.30** La cisteína es el único aminoácido que tiene estereoquímica *L* pero una configuración *R*. Construya una estructura para otro aminoácido *L* de su propia creación que también tenga una configuración *R*.
- 26.31** Dibuje una proyección de Fischer de la (*S*)-prolina.
- 26.32** Muestre las estructuras de los siguientes aminoácidos en sus formas zwitteriónicas:  
**(a)** Trp **(b)** Ile **(c)** Cys **(d)** His
- 26.33** La prolina tiene un  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.99$  y  $\text{p}K_{\text{a}2} = 10.60$ . Utilice la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular la relación de las formas protonada y neutra a  $\text{pH} = 2.50$ . Calcule la relación de las formas desprotonada y neutra a  $\text{pH} = 9.70$ .
- 26.34** Utilizando códigos de una y de tres letras para los aminoácidos, escriba las estructuras de todos los péptidos posibles que contengan los siguientes aminoácidos:  
**(a)** Val, Ser, Leu **(b)** Ser, Leu<sub>2</sub>, Pro
- 26.35** Observe las cadenas laterales de los 20 aminoácidos en la tabla 26.1, y piense acerca de lo que no está presente. Por ejemplo, ninguno de los 20 contiene un aldehído o un grupo carbonilo de una cetona. ¿Esto es una de las omisiones de la naturaleza o existe una razón química probable? ¿Qué complicaciones podría ocasionar un grupo carbonilo de un aldehído o una cetona?

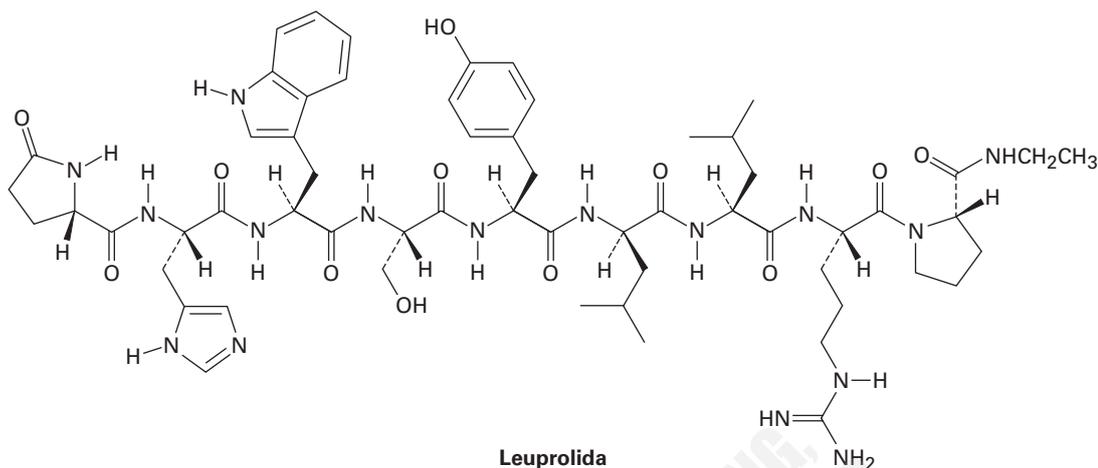
**Síntesis y reacciones de aminoácidos**

- 26.36** Muestre cómo puede utilizar el método del acetamidomalonato para preparar los siguientes aminoácidos:  
**(a)** Leucina **(b)** Triptófano
- 26.37** Muestre cómo puede preparar los siguientes aminoácidos utilizando una aminación reductiva:  
**(a)** Metionina **(b)** Isoleucina
- 26.38** Muestre cómo puede preparar de forma enantioselectiva los siguientes aminoácidos:  
**(a)** Pro **(b)** Val
- 26.39** La serina puede sintetizarse por una variación sencilla del método del amidomalonato utilizando formaldehído en lugar de un halogenuro de alquilo. ¿Cómo podría hacerse esto?
- 26.40** Prediga el producto de la reacción de la valina con los siguientes reactivos:  
**(a)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , ácido **(b)** Dicarbonato de di-*ter*-butilo  
**(c)**  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  **(d)**  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , piridina; después  $\text{H}_2\text{O}$
- 26.41** Dibuje formas resonantes para el anión púrpura obtenido por la reacción de la ninhidrina con un  $\alpha$ -aminoácido (problema 26.24).

**Péptidos y enzimas**

- 26.42** Escriba estructuras completas para los siguientes péptidos:  
**(a)** C-H-E-M **(b)** P-E-P-T-I-D-E
- 26.43** Proponga dos estructuras para el tripéptido que da Leu, Ala y Fen en la hidrólisis, pero no reacciona con isotiocianato de fenilo.
- 26.44** Muestre las etapas involucradas en una síntesis del Fen-Ala-Val utilizando el procedimiento de Merrifield.
- 26.45** Dibuje la estructura del producto derivado de PTH que obtendría por la degradación de Edman de los siguientes péptidos:  
**(a)** I-L-P-F **(b)** D-T-S-G-A
- 26.46** ¿Cuáles enlaces amida en el polipéptido siguiente son rotos por la tripsina? ¿Cuáles por la quimotripsina?  
 Fen-Leu-Met-Lis-Tir-Asp-Gli-Gli-Arg-Val-Ile-Pro-Tir
- 26.47** ¿Qué tipos de reacciones catalizan las siguientes clases de enzimas?  
**(a)** Hidrolasas **(b)** Liasas **(c)** Transferasas
- 26.48** ¿Cuáles de los siguientes aminoácidos es más probable que se encuentren en el exterior de una proteína globular y cuáles en el interior? Explique.  
**(a)** Valina **(b)** Ácido aspártico **(c)** Fenilalanina **(d)** Lisina

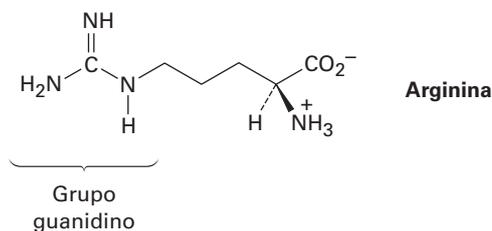
- 26.49** La leuprolida es un nonapéptido sintético utilizado para tratar la endometriosis en la mujer y el cáncer prostático en el hombre.



- (a) Se han modificado en la leuprolida los aminoácidos C-terminal y N-terminal. Identifique las modificaciones.
- (b) Uno de los nueve aminoácidos en la leuprolida tiene estereoquímica D en lugar de la L usual. ¿Cuál es?
- (c) Escriba la estructura de la leuprolida utilizando abreviaturas de una y de tres letras.
- (d) ¿Qué carga esperarías que tenga la leuprolida a pH neutro?

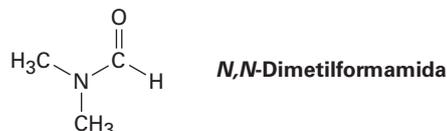
### Problemas generales

- 26.50** Las partes helicoidales  $\alpha$  de la mioglobina y de otras proteínas se detienen siempre que se encuentra un residuo de prolina en la cadena. ¿Por qué nunca se presenta la prolina en una hélice  $\alpha$  de una proteína?
- 26.51** La arginina, el más básico de los 20 aminoácidos comunes, contiene un grupo funcional *guanidino* en su cadena lateral. Explique, utilizando estructuras de resonancia, para mostrar cómo se estabiliza el grupo guanidino protonado.



- 26.52** El citocromo *c* es una enzima que se encuentra en las células de todos los organismos aeróbicos. El análisis elemental del citocromo *c* muestra que contiene 0.43% de hierro. ¿Cuál es la masa molecular mínima de esta enzima?

- 26.53** La evidencia para la rotación restringida alrededor de los enlaces amida CO–N proviene de los estudios de NMR. A temperatura ambiente, el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la *N,N*-dimetilformamida muestra tres picos: 2.9  $\delta$  (singulete, 3H), 3.0  $\delta$  (singulete, 3 H), 8.0  $\delta$  (singulete, 1 H). Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura los dos singuletes en 2.9  $\delta$  y 3.0  $\delta$  se combinan lentamente. A 180  $^\circ\text{C}$ , el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN muestra sólo dos señales: 2.95  $\delta$  (singulete, 6 H) y 8.0  $\delta$  (singulete, 1 H). Explique este comportamiento dependiente de la temperatura.



- 26.54** Proponga una estructura para un octapéptido que muestra la composición Asp, Gli<sub>2</sub>, Leu, Fen, Pro<sub>2</sub>, Val en el análisis de aminoácidos. El análisis de Edman muestra un grupo terminal N glicina y la leucina es el grupo terminal C. La hidrólisis ácida da los fragmentos siguientes:

Val-Pro-Leu, Gli, Gli-Asp-Fen-Pro, Fen-Pro-Val

- 26.55** Observe la estructura de la insulina humana (página 883) e indique dónde se rompe cada cadena en la molécula por la tripsina y por la quimotripsina.
- 26.56** ¿Cuál es la estructura de un nonapéptido que da los fragmentos siguientes cuando se rompe?

Ruptura por tripsina: Val-Val-Pro-Tir-Leu-Arg, Ser-Ile-Arg

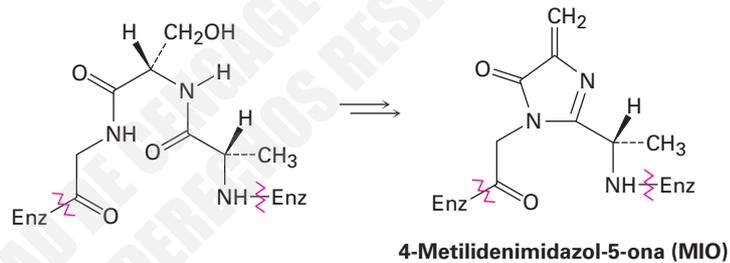
Ruptura por quimotripsina: Leu-Arg, Ser-Ile-Arg-Val-Val-Pro-Tir

- 26.57** La oxitocina, una hormona nonapeptídica secretada por la glándula pituitaria, funciona estimulando la contracción uterina y la lactancia durante el parto. Se determinó su secuencia a partir de la siguiente evidencia:

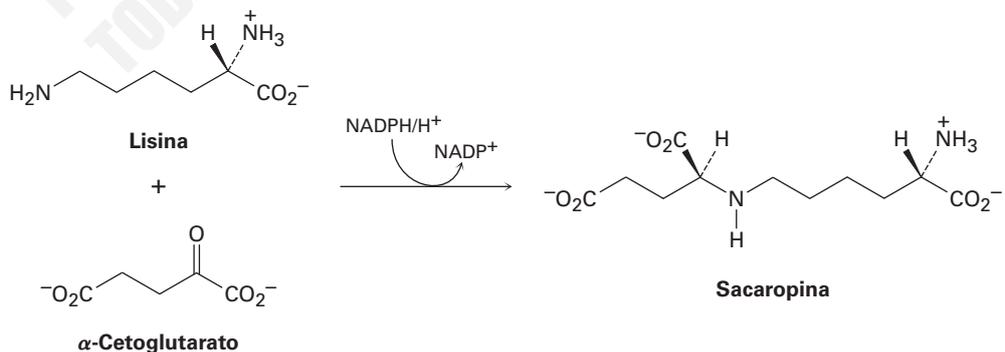
1. La oxitocina es un compuesto cíclico que contiene un puente disulfuro entre dos residuos de cisteína.
2. Cuando se reduce el puente disulfuro, la oxitocina tiene la constitución: Asn, Cis<sub>2</sub>, Gln, Gli, Ile, Leu, Pro, Tir.
3. La hidrólisis parcial de la oxitocina reducida produce siete fragmentos: Asp-Cis, Ile-Glu, Cis-Tir, Leu-Gli, Tir-Ile-Glu, Glu-Asp-Cis, Cis-Pro-Leu.
4. La Gli es el grupo terminal C.
5. Los aminoácidos Glu y Asp están presentes como sus amidas de cadena lateral (Gln y Asn) en lugar de como ácidos libres de cadena lateral.

¿Cuál es la secuencia de aminoácidos de la oxitocina reducida? ¿Cuál es la estructura de la oxitocina?

- 26.58.** El *aspartame*, un endulzante no nutritivo vendido con el nombre comercial de NutraSweet (entre otros), es el éster metílico de un dipéptido simple, Asp-Fen-OCH<sub>3</sub>.
- (a) Dibuje la estructura del aspartame.
- (b) El punto isoeléctrico del aspartame es 5.9. Dibuje la estructura principal presente en una disolución acuosa a este pH.
- (c) Dibuje la forma principal del aspartame presente a pH fisiológico = 7.3.
- 26.59** Remítase a la figura 26.4 en la página 887 y proponga un mecanismo para el paso final en la degradación de Edman —el rearreglo catalizado por un ácido del derivado de ATZ al derivado de PTH.
- 26.60** Los aminoácidos se metabolizan por una reacción de transaminación en la que el grupo -NH<sub>2</sub> del aminoácido cambia posiciones con el grupo ceto de un α-ceto ácido. Los productos son un nuevo aminoácido y un nuevo α-ceto ácido. Muestre el producto de la transaminación de la isoleucina.
- 26.61** El primer paso en la descomposición biológica de la histidina, es la formación de 4-metilidenimidazol-5-ona (MIO), mediante la ciclización de un segmento de la cadena peptídica en la enzima histidina-amoniaco liasa. Proponga un mecanismo.



- 26.62** El primer paso en la descomposición biológica de la lisina es la aminación reductiva con el α-cetoglutarato para obtener sacaropina. El fosfato del dinucleótido nicotinamida adenina (NADPH), pariente del NADH, es el agente reductor. Dibuje el mecanismo.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 27

**Biomoléculas: lípidos**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



## EJERCICIOS

## VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 27.1 a 27.10 aparecen dentro del capítulo.)

- 27.11** El siguiente modelo es el del ácido cólico, un constituyente de la bilis humana. Localice los tres grupos hidroxilo e identifique cada uno como axial o ecuatorial. ¿El ácido cólico es un esteroide A–B trans o un esteroide A–B cis?



- 27.12** Proponga una ruta biosintética para el sesquiterpeno helmintogerma-creno a partir del difosfato de farnesilo.

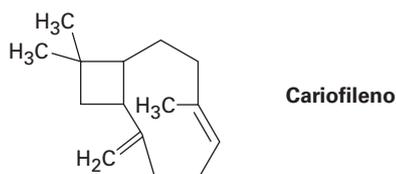


- 27.13** Identifique el siguiente ácido graso y diga si es más probable que se encuentre en el aceite de cacahuete o en la carne roja:

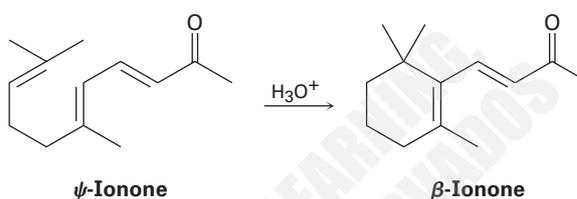


**PROBLEMAS DE MECANISMOS**

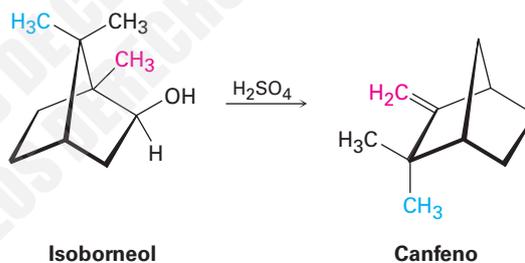
- 27.14 Proponga una ruta mecanística para la biosíntesis del cariofileno, una sustancia encontrada en el aceite de clavo.



- 27.15 Sugiera un mecanismo por el cual la  $\psi$ -ionona se transforma en  $\beta$ -ionona en el tratamiento con ácido.

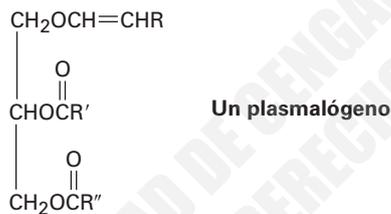


- 27.16 El isoborneol (problema 27.38) se convierte en canfeno en el tratamiento con ácido sulfúrico diluido. Proponga un mecanismo para la reacción, la cual involucra un rearrreglo de carbocatión.

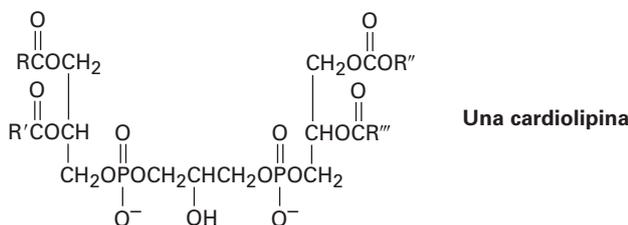
**PROBLEMAS ADICIONALES****Grasas, aceites y lípidos relacionados**

- 27.17 Los peces de agua fría como el salmón son ricos en ácidos grasos *omega-3*, los cuales tienen un enlace doble a tres carbonos del extremo no carboxílico de la cadena y han demostrado disminuir los niveles de colesterol en la sangre. Dibuje la estructura del ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico, un ejemplo común (eicosano =  $C_{20}H_{42}$ ).
- 27.18 Las grasas pueden ser ópticamente activas o inactivas, dependiendo de su estructura. Dibuje la estructura de una grasa ópticamente activa que produzca 2 equivalentes de ácido esteárico y 1 equivalente de ácido oleico en la hidrólisis. Dibuje la estructura de una grasa ópticamente inactiva que produzca los mismos productos.

- 27.19** El espermaceti, una sustancia con fragancia que se obtiene de los cachalotes, era muy usado en los cosméticos hasta que fue prohibido en 1976 para proteger a las ballenas de la extinción. Químicamente, el espermaceti es palmitato de cetilo, el éster del alcohol cetílico ( $n\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ ) con ácido palmítico. Dibuje su estructura.
- 27.20** Muestre los productos que esperaría obtener de la reacción de trioleato de glicerol con los siguientes reactivos:
- (a)  $\text{Br}_2$  en exceso en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$       (b)  $\text{H}_2/\text{Pd}$   
 (c)  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$       (d)  $\text{O}_3$ , después  $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$   
 (e)  $\text{LiAlH}_4$ , después  $\text{H}_3\text{O}^+$       (f)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , después  $\text{H}_3\text{O}^+$
- 27.21** ¿Cómo convertiría el ácido oleico en las siguientes sustancias?
- (a) Oleato de metilo      (b) Estearato de metilo  
 (c) Nonanal      (d) Ácido nonanodioico  
 (e) Ácido 9-octadecinoico (ácido estearólico)  
 (f) Ácido 2-bromoesteárico  
 (g) 18-pentatriacontanona,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
- 27.22** Los *plasmalógenos* son un grupo de lípidos que se encuentran en las células nerviosas y musculares. ¿Cómo difieren los plasmalógenos de las grasas?



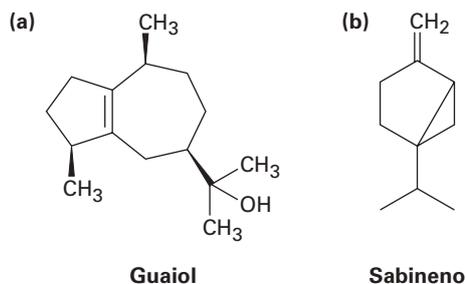
- 27.23** ¿Qué productos obtendría de la hidrólisis de un plasmalógeno (problema 27.22) con  $\text{NaOH}$  acuoso? ¿Y con  $\text{H}_3\text{O}^+$ ?
- 27.24** Las *cardiolipinas* son un grupo de lípidos que se encuentran en los músculos cardiacos. ¿Qué productos se formarían si todos los enlaces éster, incluyendo los fosfatos, fueran saponificados por un tratamiento con  $\text{NaOH}$  acuoso?



- 27.25** El ácido estearólico,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , produce ácido esteárico en la hidrogenación catalítica y experimenta una ruptura oxidativa con ozono para producir ácido nonanoico y ácido nonanodioico. ¿Cuál es la estructura del ácido estearólico?
- 27.26** ¿Cómo sintetizaría el ácido estearólico (problema 27.25) a partir de 1-decino y 1-cloro-7-yodoheptano?

**Terpenoides y esteroides**

**27.27** Sin proponer una ruta biosintética completa, dibuje el precursor apropiado, difosfato de geranilo o difosfato de farnesilo, en una conformación que muestre una similitud con cada uno de los siguientes terpenoides:

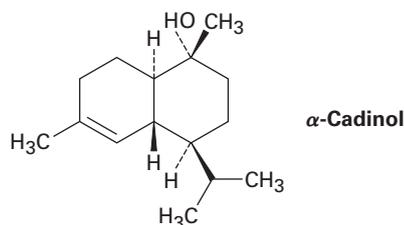


**27.28** Indique con asteriscos los centros quirales presentes en cada uno de los terpenoides mostrados en el problema 27.27. ¿Cuál es el número máximo posible de estereoisómeros de cada uno?

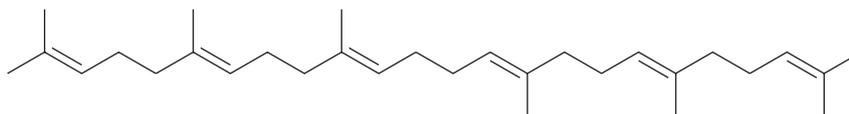
**27.29** Suponga que los dos terpenoides en el problema 27.27 se derivan biosintéticamente del difosfato de isopentenilo y del difosfato de dimetilalilo, cada uno de los cuales fue marcado isotópicamente en el átomo de carbono (C1) unido al difosfato. ¿En qué posiciones serían marcados isotópicamente los terpenoides?

**27.30** Suponga que la acetil CoA que contiene una marca isotópica de  $^{14}\text{C}$  en el átomo de carbono carboxílico se utiliza como materia prima para la biosíntesis del mevalonato, como se muestra en la figura 27.7. ¿En qué posiciones en el mevalonato aparecería la marca isotópica?

**27.31** Suponga que la acetil CoA que contiene una marca isotópica de  $^{14}\text{C}$  en el átomo de carbono carboxílico se utiliza como materia prima y que se sigue la ruta del mevalonato. Identifique las posiciones donde aparecería la marca en el  $\alpha$ -cadinol.

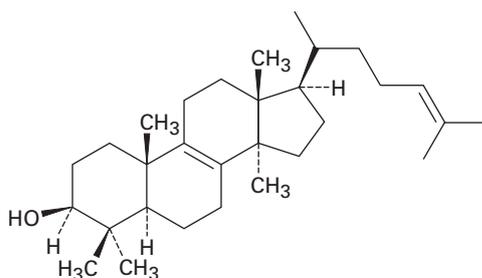


**27.32** Suponga que la acetil CoA que contiene una marca isotópica de  $^{14}\text{C}$  en el átomo de carbono carboxílico se utiliza como materia prima y que se sigue la ruta del mevalonato. Identifique las posiciones donde aparecería la marca en el escualeno.



**Escualeno**

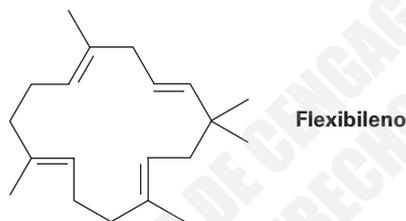
- 27.33 Suponga que la acetil CoA que contiene una marca isotópica de  $^{14}\text{C}$  en el átomo de carbono carboxílico se utiliza como materia prima y que se sigue la ruta del mevalonato. Identifique las posiciones donde aparecería la marca en el lanosterol.



Lanosterol

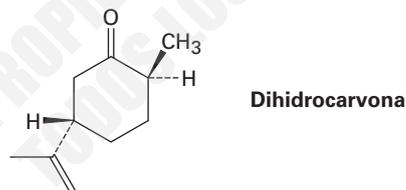
### Problemas generales

- 27.34 El flexibileno, un compuesto aislado del coral marino, es el único terpenoide que contiene un anillo de 15 miembros. ¿Cuál es la estructura del precursor biosintético acíclico del flexibileno? Muestre la ruta mecanística para la biosíntesis.



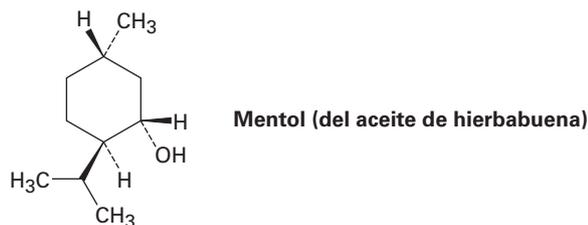
Flexibileno

- 27.35 Dibuje la conformación de silla más estable de la dihidrocarvona.



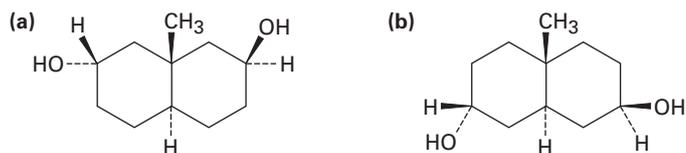
Dihidrocarvona

- 27.36 Dibuje la conformación de silla más estable del mentol, e identifique como axial o ecuatorial cada sustituyente.

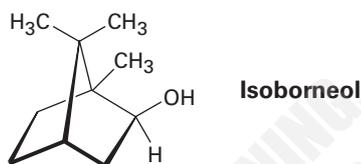


Mentol (del aceite de hierbabuena)

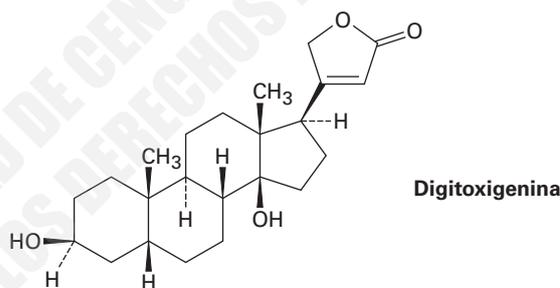
- 27.37** Como regla general, los alcoholes ecuatoriales se esterifican más fácilmente que los alcoholes axiales. ¿Qué productos esperaría obtener de la reacción de los siguientes compuestos con 1 equivalente de anhídrido acético?



- 27.38** Proponga una ruta mecanística para la biosíntesis del isoborneol. En un punto en el esquema se necesita un rearrreglo de carbocatión.



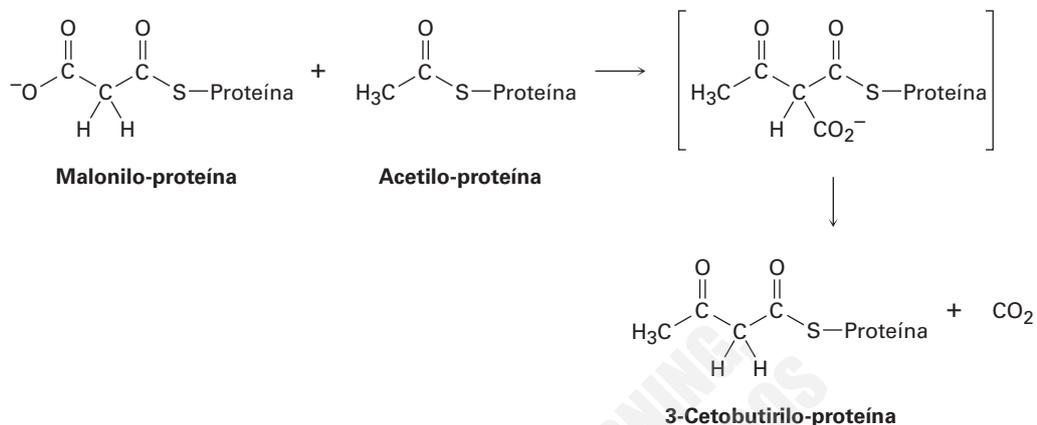
- 27.39** La digitoxigenina es un estimulante cardiaco obtenido de la dedalera púrpura *Digitalis purpurea* y es utilizada en el tratamiento de enfermedades cardiacas. Dibuje la conformación tridimensional de la digitoxigenina e identifique como axiales o ecuatoriales los dos grupos  $-OH$ .



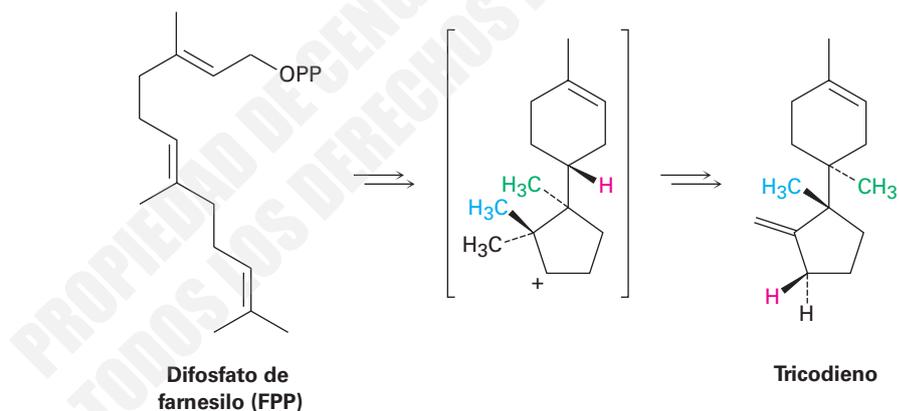
- 27.40** ¿Qué producto obtendría por la reducción de la digitoxigenina (problema 27.39) con  $LiAlH_4$ ? ¿Y por la oxidación con periodinano de Dess–Martin?
- 27.41** El ácido vaccénico,  $C_{18}H_{34}O_2$ , es un ácido graso poco común que da heptanal y ácido 11-oxoundecanoico [ $OHC(CH_2)_9CO_2H$ ] en la ozonólisis seguida por tratamiento con zinc. Cuando se permite que reaccione con  $CH_2I_2/Zn(Cu)$ , el ácido vaccénico se convierte en ácido lactobacílico. ¿Cuáles son las estructuras de los ácidos vaccénico y lactobacílico?
- 27.42** El ácido eleosteárico,  $C_{18}H_{30}O_2$ , es un ácido graso poco común que se encuentra en el bálsamo de copaiba utilizado para el acabado de muebles. En la ozonólisis seguida por tratamiento con zinc, el ácido eleosteárico provee una parte de pentanal, dos partes de glioxal ( $OHC-CHO$ ) y una parte de ácido 9-oxononanoico [ $OHC(CH_2)_7CO_2H$ ]. ¿Cuál es la estructura del ácido eleosteárico?



- 27.49** Los ácidos grasos se sintetizan por una ruta multipasos que inicia con acetato. El primer paso es una reacción entre el acetilo unido a la proteína y las unidades de malonilo para dar una unidad de 3-cetobutirilo unido a la proteína. Muestre el mecanismo y diga qué tipo de reacción está ocurriendo.



- 27.50** Proponga un mecanismo para la biosíntesis del sesquiterpeno tricodieno a partir del difosfato de farnesilo. El proceso involucra una ciclación para dar un carbocatión secundario como intermediario, seguida por varios rearrreglos de carbocatión.



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 28

**Biomoléculas:  
ácidos nucleicos**

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



- La **transcripción** es el proceso por el cual se produce el ARN para transportar la información genética del núcleo a los ribosomas. Se desarrolla un segmento corto de la doble hélice del ADN y se alinean los ribonucleótidos complementarios para producir el **ARN mensajero (ARNm)**.
- La **traducción** es el proceso por el cual el ARNm dirige la síntesis de proteínas. Cada ARNm se divide en **codones**, los tripletes de ribonucleótidos que son reconocidos por moléculas pequeñas de aminoácidos transportadoras de **ARN de transferencia (ARNt)**, las cuales liberan los aminoácidos apropiados necesarios para la síntesis de proteínas.

La secuenciación de ADN se realiza por el **método didesoxi de Sanger** y pueden sintetizarse en el laboratorio pequeños segmentos de ADN por medio de instrumentos automatizados. Pueden amplificarse pequeñas cantidades de ADN por factores de  $10^6$  utilizando la reacción en **cadena de la polimerasa (PCR)**.

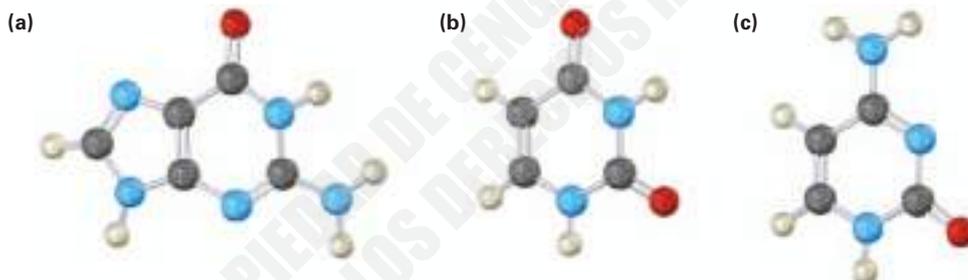
extremo 3' 945  
 extremo 5', 944  
 método didesoxi de Sanger, 954  
 nucleósido, 942  
 nucleótido, 942  
 reacción en cadena de la polimerasa (RCP), 959  
 replicación, 947  
 traducción, 951  
 transcripción, 949

## EJERCICIOS

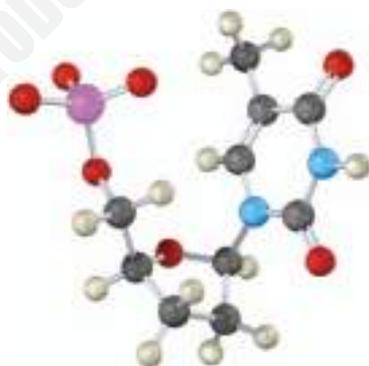
### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 28.1 a 28.12 aparecen dentro del capítulo.)

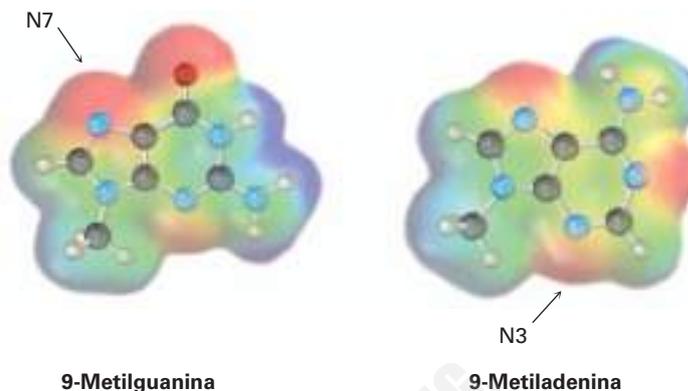
**28.13** Identifique las siguientes bases y diga si cada una se encuentra en el ADN, en el ARN o en ambos.



**28.14** Identifique el nucleótido siguiente y diga cómo se utiliza:

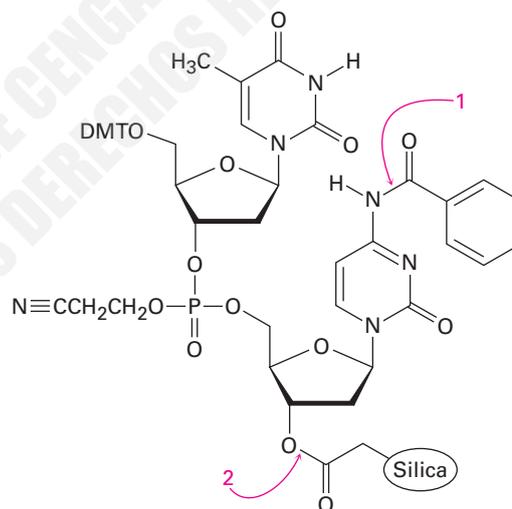


- 28.15 Las bases amino en los ácidos nucleicos pueden reaccionar con agentes de alquilación en reacciones  $S_N2$  típicas. Analice los mapas de potencial electrostático siguientes y diga cuál es el mejor nucleófilo, la guanina o la adenina. En cada uno se indican las posiciones reactivas.

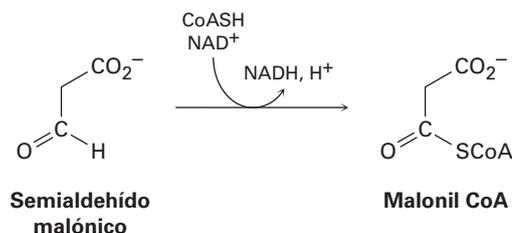


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

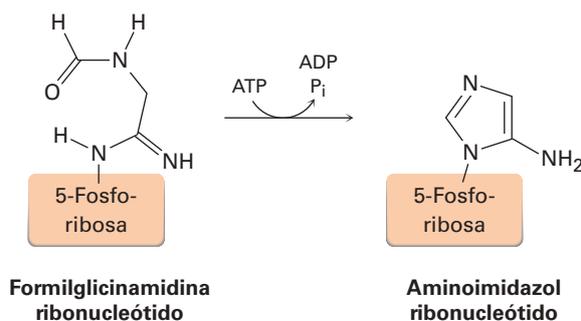
- 28.16 El paso final en la síntesis de ADN es la desprotección por el tratamiento con amoníaco acuoso. Muestre los mecanismos por los que ocurre la desprotección en los puntos indicados en la siguiente estructura:



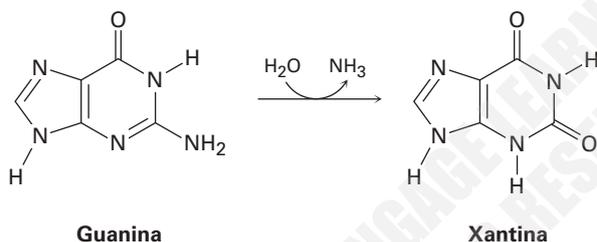
- 28.17 El paso final en la degradación metabólica del uracilo es la oxidación del semialdehído malónico para dar malonil CoA. Proponga un mecanismo.



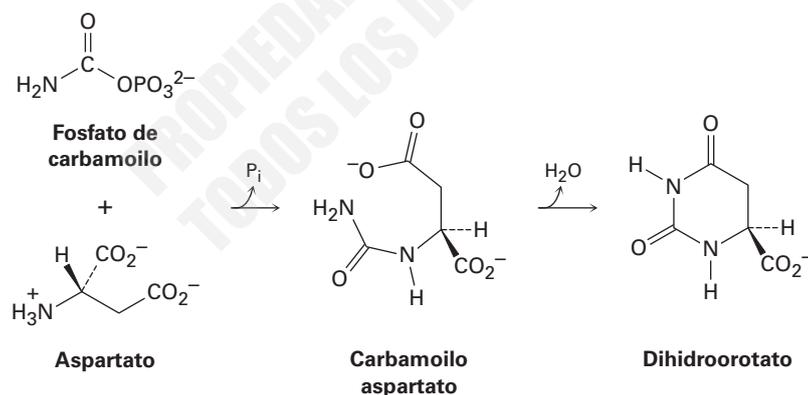
- 28.18 Uno de los pasos en la biosíntesis de un nucleótido llamado monofosfato de inosina es la formación del aminoimidazol ribonucleótido a partir de la formilglicinamidina ribonucleótido. Proponga un mecanismo.



- 28.19 Uno de los pasos en la degradación metabólica de la guanina es una hidrólisis para dar xantina. Proponga un mecanismo.



- 28.20 Uno de los pasos en la biosíntesis del monofosfato de uridina es la reacción de aspartato con fosfato de carbamoilo para dar carbamoilo aspartato seguida por una ciclación para formar dihidroorotato. Proponga mecanismos para ambos pasos.



### PROBLEMAS ADICIONALES

- 28.21 El péptido natriurético en el cerebro humano (BNP) es un péptido pequeño de 32 aminoácidos utilizado en el tratamiento de la insuficiencia cardiaca congestiva. ¿Cuántas bases de nitrógeno están presentes en el ADN que codifica el BNP?

- 28.22** La insulina humana y la equina tienen dos cadenas de polipéptidos, con una cadena que contiene 21 aminoácidos y la otra que contiene 30 aminoácidos. Difieren en su estructura primaria en dos lugares. En la posición 9 en una cadena, la insulina humana tiene Ser y la insulina equina tiene Gli; en la posición 30 en la otra cadena, la insulina humana tiene Tre y la insulina equina tiene Ala. ¿Cómo deben diferir los ADN para las dos insulinas?
- 28.23** El ADN del erizo marino contiene alrededor de 32% de A. ¿Qué porcentajes de las otras tres bases esperaría en el ADN del erizo marino? Explique.
- 28.24** El codón UAA detiene la síntesis de proteínas. ¿Por qué la secuencia UAA en el siguiente tramo de ARNm no ocasiona ningún problema?

-GCA-UUC-GAG-GUA-ACG-CCC-

- 28.25** ¿Cuál de las secuencias de bases siguientes probablemente sería la más reconocida por una endonucleasa de restricción? Explique.  
(a) GAATTC (b) GATTACA (c) CTCGAG
- 28.26** ¿Para qué aminoácidos codifican los tripletes de ribonucleótidos siguientes?  
(a) AAU (b) GAG (c) UCC (d) CAU
- 28.27** ¿A partir de qué secuencias de ADN fueron transcritos cada uno de los codones de ARNm en el problema 28.26?
- 28.28** ¿Qué secuencias de anticodón de ARNt son codificados por los codones en el problema 28.26?
- 28.29** Dibuje la estructura completa del codón de ribonucleótidos UAC. ¿Para qué aminoácido codifica esta secuencia?
- 28.30** Dibuje la estructura completa de la secuencia de desoxirribonucleótidos a partir de la cual fue transcrito el codón de ARNm en el problema 28.29.
- 28.31** Dé una secuencia de ARNm que codificará la síntesis de la metencefalina.

Tyr-Gly-Gly-Phe-Met

- 28.32** Dé una secuencia de ARNm que codificará la síntesis de la angiotensina II.

Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe

- 28.33** ¿Qué secuencia de aminoácidos es codificada por la cadena codificadora de ADN siguiente?

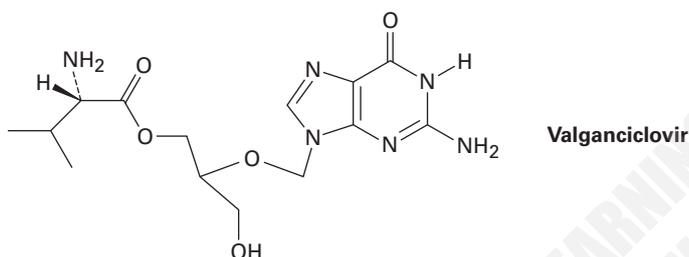
(5') CTT-CGA-CCA-GAC-AGC-TTT (3')

- 28.34** ¿Qué secuencia de aminoácidos se codifica por la secuencia de bases de ARNm siguiente?

(5') CUA-GAC-CGU-UCC-AAG-UGA (3')

- 28.35** Si la secuencia codificadora de ADN -CAA-CCG-GAT se copiara mal durante la replicación y se convirtiera en -CGA-CCG-GAT-, ¿qué efecto habría en la secuencia de la proteína producida?

- 28.36** Muestre los pasos involucrados en una síntesis en el laboratorio del fragmento de ADN con la secuencia CTAG.
- 28.37** Dibuje la estructura del monofosfato de adenosina cíclico (MPAc), un mensajero involucrado en la regulación de la producción de glucosa en el organismo. El MPA cíclico tiene un anillo de fosfato conectando los grupos hidroxilo 3' y 5' en la adenosina.
- 28.38** El valganciclovir, comercializado como Valcyte, es un agente antiviral que se usa para el tratamiento del citomegalovirus. Llamado *profármaco*, el valganciclovir es inactivo por sí mismo, pero se convierte rápidamente en el intestino por hidrólisis de su enlace éster para producir un fármaco activo, llamado ganciclovir, junto con un aminoácido.



- (a) ¿Qué aminoácido se produce por hidrólisis del enlace éster en el valganciclovir?
- (b) ¿Cuál es la estructura del ganciclovir?
- (c) ¿Qué átomos presentes en el nucleótido deoxiguanina no están en el ganciclovir?
- (d) ¿Qué papel desempeñan los átomos faltantes de la deoxiguanina en la replicación de ADN?
- (e) ¿Cómo podría el valganciclovir interferir con la síntesis de ADN?

Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 29

La química orgánica  
de las rutas metabólicas

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

PROPIEDAD DE CENGAGE LEARNING  
TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



glucosa, la cual es degradada en la ruta de diez pasos de la **glucólisis**. El piruvato, el producto inicial de la glucólisis es convertido en acetil CoA. Después la acetil CoA entra al **ciclo del ácido cítrico** de ocho pasos, donde posteriormente es degradada en  $\text{CO}_2$ . El ciclo es un circuito cerrado de reacciones en la que el producto del paso final (oxaloacetato) es un reactivo en el primer paso.

El catabolismo de las proteínas es más complejo que el de las grasas o de los carbohidratos debido a que cada uno de los 20 aminoácidos diferentes son degradados por su ruta propia y única. No obstante, en general, se eliminan los átomos de nitrógeno del amino y las sustancias que quedan son convertidas en compuestos que entran al ciclo del ácido cítrico. La mayor parte de los aminoácidos pierden su átomo de nitrógeno por **transaminación**, una reacción en la que el grupo  $-\text{NH}_2$  del aminoácido intercambia posiciones con el grupo ceto de un  $\alpha$ -ceto ácido como el  $\alpha$ -cetoglutarato. Los productos son un nuevo  $\alpha$ -ceto ácido y glutamato.

La energía liberada en las rutas metabólicas se utiliza en la *cadena transportadora de electrones* para formar moléculas de trifosfato de adenosina, ATP. El ATP, el resultado final del catabolismo de los alimentos, se acopla y conduce varias reacciones que de otra manera estarían desfavorecidas.

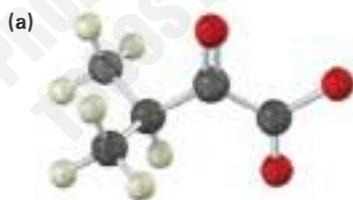
Las biomoléculas así como se sintetizan se degradan, pero las rutas para el anabolismo y el catabolismo no son inversas exactas una de otra. Los ácidos grasos se biosintetizan a partir de acetato por una ruta de ocho pasos y los carbohidratos se preparan a partir del piruvato por la ruta de 11 pasos de la **gluconeogénesis**.

## EJERCICIOS

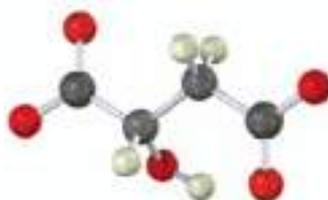
### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 29.1 a 29.16 aparecen dentro del capítulo.)

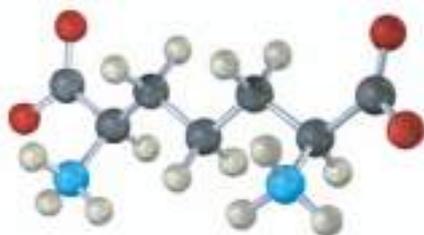
**29.17** Identifique el aminoácido que es el precursor catabólico de cada uno de los siguientes  $\alpha$ -ceto ácidos



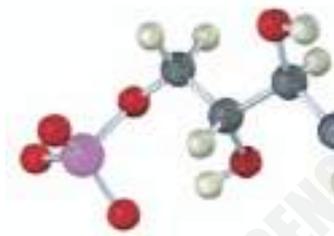
**29.18** Identifique el siguiente intermediario en el ciclo del ácido cítrico y diga si tiene estereoquímica *R* o *S*.



- 29.19 El siguiente compuesto es un intermediario en la biosíntesis de uno de los veinte  $\alpha$ -aminoácidos comunes. ¿Cuál es probable que sea y qué tipo de cambio químico tiene que suceder para completar la biosíntesis?

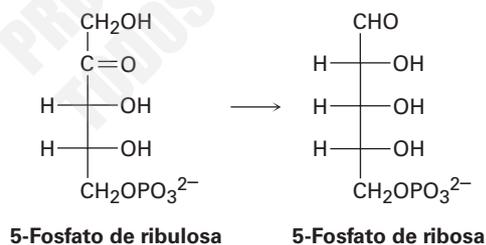


- 29.20 El compuesto siguiente es un intermediario en la ruta del fosfato de pentosa, una ruta alterna para el metabolismo de la glucosa. Identifique el azúcar del que se deriva.

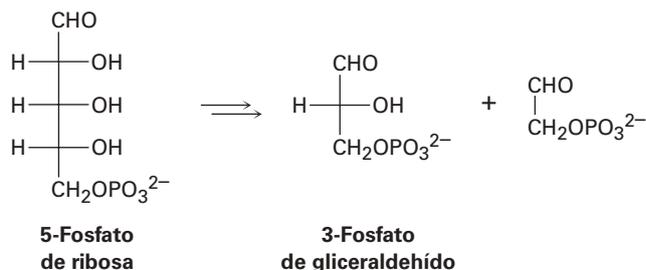


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

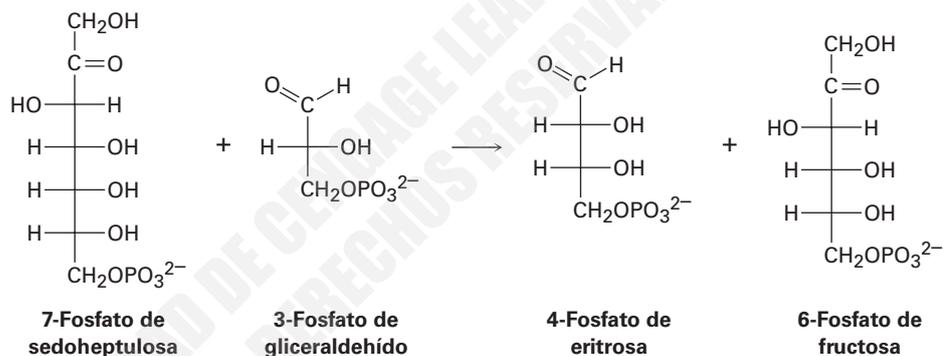
- 29.21 En la ruta del *fosfato de pentosa* para la degradación de azúcares, el 5-fosfato de ribulosa se convierte en 5-fosfato de ribosa. Proponga un mecanismo para la isomerización.



**29.22** Otro paso en la ruta del fosfato de pentosa para la degradación de azúcares (véase el problema 29.21) es la conversión de 5-fosfato de ribosa en 3-fosfato de gliceraldehído. ¿Qué tipo de proceso orgánico está ocurriendo? Proponga un mecanismo para la conversión.



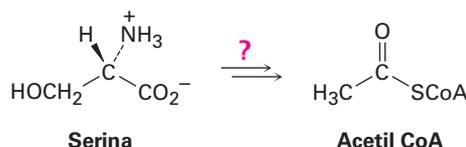
**29.23** Uno de los pasos en la ruta del fosfato de pentosa para el catabolismo de glucosa es la reacción del 7-fosfato de sedoheptulosa con 3-fosfato de gliceraldehído en presencia de una transaldolasa para producir 4-fosfato de eritrosa y 6-fosfato de fructosa.



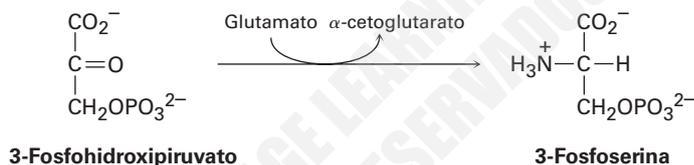
- (a) La primera parte de la reacción es la formación de una base de Schiff protonada de la 7-fosfato de sedoheptulosa con un residuo de lisina en la enzima seguida por una ruptura retroaldólica para dar una enamina más 4-fosfato de eritrosa. Muestre la estructura de la enamina y el mecanismo por el cual se forma.
- (b) La segunda parte de la reacción es la adición nucleofílica de la enamina al 3-fosfato de gliceraldehído seguida por la hidrólisis de la base de Schiff para dar 6-fosfato de fructosa. Muestre el mecanismo.



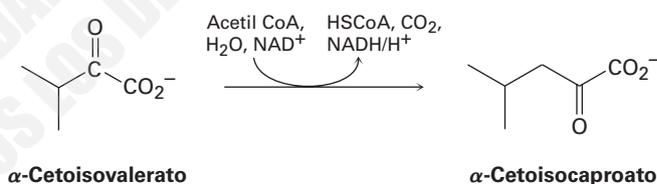
- 29.27** Proponga un mecanismo para la conversión de acetoacetato en acetil CoA (problema 29.25).
- 29.28** Diseñe su propia ruta de degradación. Conoce las reglas (mecanismos orgánicos), y ha visto los tipos de reacciones que ocurren en la degradación biológica de grasas y carbohidratos a acetil CoA. Si usted fuera la madre naturaleza, ¿qué serie de pasos utilizaría para degradar el aminoácido serina en acetil CoA?



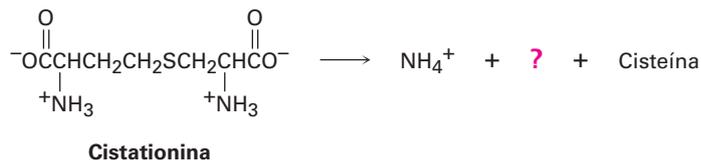
- 29.29** El aminoácido serina es biosintetizado por una ruta que involucra la reacción del 3-fosfohidroxipiruvato con glutamato para dar 3-fosfoserina. Proponga un mecanismo.



- 29.30** El aminoácido leucina se biosintetiza a partir del  $\alpha$ -cetoisocaproato, el cual se prepara a partir del  $\alpha$ -cetoisovalerato por una ruta de varios pasos que involucra (1) la reacción con acetil CoA, (2) hidrólisis, (3) deshidratación, (4) hidratación, (5) oxidación y (6) descarboxilación. Muestre los pasos en la transformación y proponga un mecanismo para cada uno.



- 29.31** El aminoácido cisteína,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ , se biosintetiza a partir de una sustancia llamada cistationina por una ruta de varios pasos.



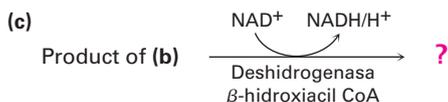
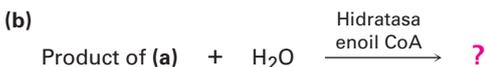
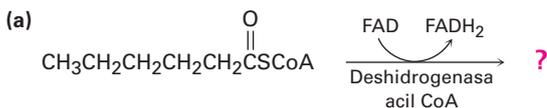
- (a) El primer paso es una transaminación. ¿Cuál es el producto?
- (b) El segundo paso es una reacción E1Bc. Muestre los productos y el mecanismo de la reacción.
- (c) El paso final es una reducción del enlace doble. ¿Qué cofactor orgánico se requiere para esta reacción y cuál es el producto representado por el signo de interrogación en la ecuación?

**PROBLEMAS ADICIONALES****Enzimas y coenzimas**

- 29.32 ¿Qué sucesos químicos ocurren durante la digestión de los alimentos?
- 29.33 ¿Cuál es la diferencia entre digestión y metabolismo?
- 29.34 ¿Cuál es la diferencia entre anabolismo y catabolismo?
- 29.35 Dibuje la estructura del 5'-monofosfato de adenosina (MPA), un intermediario en algunas rutas biológicas.
- 29.36 El monofosfato de adenosina cíclico (MPA cíclico), un modulador de la acción de las hormonas, está relacionado con la MPA (problema 29.35) pero tiene su grupo fosfato unido a dos grupos hidroxilo en C3' y C5' del azúcar. Dibuje la estructura del AMP cíclico.
- 29.37 ¿Qué tipo de reacción general realiza el ATP?
- 29.38 ¿Qué tipo de reacción general realiza el NAD<sup>+</sup>?
- 29.39 ¿Qué tipo de reacción general realiza el FAD?
- 29.40 ¿Qué cofactor de enzima está asociado con cada uno de los siguientes tipos de reacciones?
- Transaminación
  - Carboxilación de una cetona
  - Descarboxilación de un  $\alpha$ -ceto ácido
- 29.41 El lactato, un producto del catabolismo de la glucosa en los músculos privados de oxígeno, puede convertirse en piruvato por oxidación. ¿Qué coenzima piensa que se necesita? Escriba la ecuación en el formato bioquímico normal utilizando flechas curvas.

**Metabolismo**

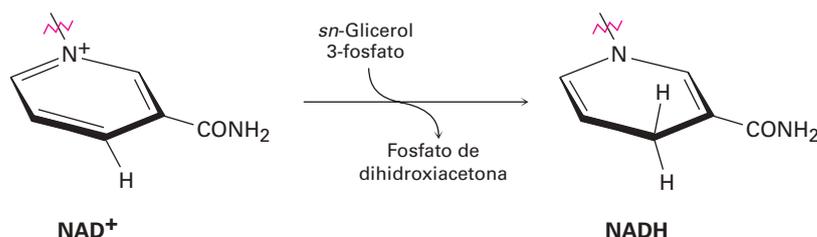
- 29.42 Escriba la ecuación para el paso final en la ruta de  $\beta$ -oxidación de cualquier ácido graso con un número par de átomos de carbono.
- 29.43 Muestre los productos de cada una de las reacciones siguientes:





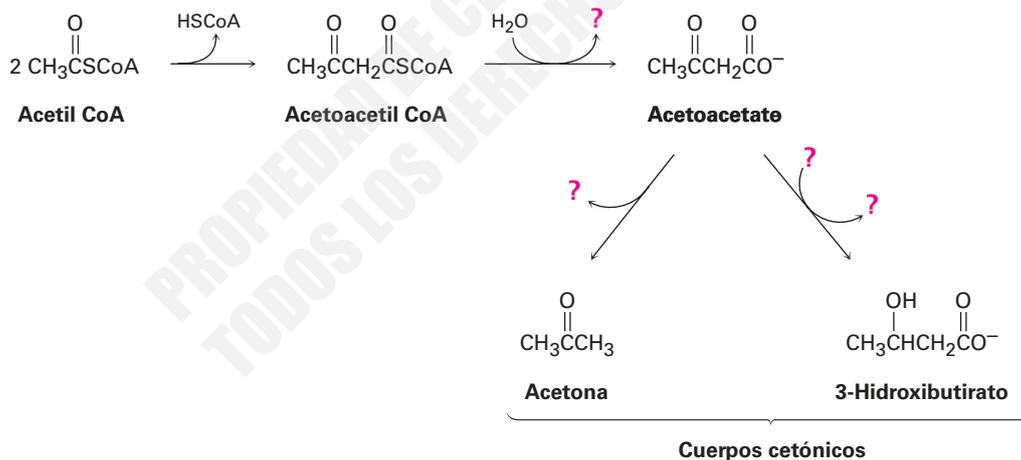
### Problemas generales

- 29.51** En el metabolismo del glicerol, la oxidación de *sn*-glicerol-3-fosfato para dar fosfato de dihidroxiacetona, es catalizada por la deshidrogenasa *sn*-glicerol-3-fosfato, con  $\text{NAD}^+$  como cofactor. La reacción es estereoespecífica, pues sólo se presenta en la cara *Re* del anillo de nicotinamida.



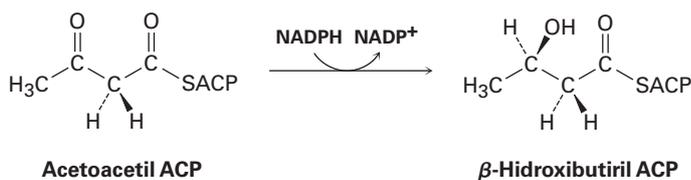
¿Qué hidrógeno en el producto NADH proviene del *sn*-glicerol-3-fosfato? ¿Tiene estereoquímica *pro-R* o *pro-S*?

- 29.52** El destino principal de la acetil CoA en condiciones metabólicas normales es su degradación en el ciclo del ácido cítrico para producir  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, cuando el organismo está estresado por una inanición prolongada, la acetil CoA se convierte en compuestos llamados *cuerpos cetónicos*, los cuales pueden ser utilizados por el cerebro como un combustible temporal. Llene la información faltante indicada por los cuatro signos de interrogación en la ruta bioquímica siguiente para la síntesis de cuerpos cetónicos a partir de acetil CoA:

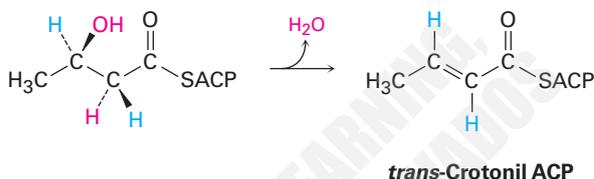


- 29.53** La reacción inicial en el problema 29.52, la conversión de dos moléculas de acetil CoA en una molécula de acetoacetyl CoA, es una reacción de Claisen. Suponiendo que está presente una base, muestre el mecanismo de la reacción.

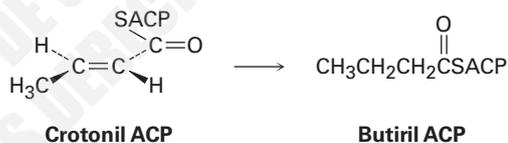
- 29.54** En el paso 6 de la biosíntesis de ácidos grasos (figura 29.5), la acetoacetil ACP es reducida de manera estereoespecífica por NADPH para producir un alcohol. ¿El ion hidruro se adiciona a la cara *Si* o a la cara *Re* de la acetoacetil ACP?



- 29.55** En el paso 7 de la biosíntesis de ácidos grasos (figura 29.5), ocurre la deshidratación de un  $\beta$ -hidroxitioéster para dar *trans*-crotonil ACP. ¿La deshidratación es una eliminación *syn* o una eliminación *anti*?



- 29.56** En el paso 8 de la biosíntesis de ácidos grasos (figura 29.5), la reducción de la *trans*-crotonil ACP da butiril ACP. Se adiciona un hidruro del NADPH al C3 del grupo crotonilo desde la cara *Re* y la protonación en C2 ocurre en la cara *Si*. ¿La reducción es una adición *syn* o una adición *anti*?



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 30

Orbitales y química orgánica: reacciones pericíclicas

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY

 CENGAGE

Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



plo, la reacción de Diels-Alder entre un dieno (cuatro electrones  $\pi$ ) y un dienófilo (dos electrones  $\pi$ ) produce un ciclohexeno. Las cicloadiciones pueden tener lugar por una ruta **suprafacial** o **antarafacial**. La cicloadición suprafacial involucra la interacción entre los lóbulos en la misma cara de un componente y en la misma cara del segundo componente. La cicloadición antarafacial involucra la interacción entre los lóbulos en la misma cara de un componente y en las caras opuestas del otro componente. El curso de la reacción en un caso específico puede encontrarse observando la simetría del HOMO de un componente y el orbital molecular de **menor energía desocupado (LUMO)** del otro componente.

Los **rearrreglos sigmatrópicos** involucran la migración de un grupo unido por un enlace  $\sigma$  a través de un sistema electrónico  $\pi$ ; por ejemplo, el rearrreglo de Claisen de un éter alil vinílico produce un compuesto carbonílico insaturado y el rearrreglo de Cope de un 1,5-hexadieno produce un 1,5-hexadieno isomérico. Los rearrreglos sigmatrópicos pueden ocurrir con estereoquímica suprafacial o antarafacial; las reglas de selección para un caso dado son las mismas que para las reacciones de cicloadición.

La estereoquímica de cualquier reacción pericíclica puede predecirse contando el número total de pares de electrones (enlaces) involucrado en la reorganización de los enlaces y siguiendo las reglas nemotécnicas antes presentadas. Esto es, las reacciones **térmicas** (estado basal) que involucran un número par de pares de electrones ocurren con estereoquímica conrotatoria o antarafacial. Las reglas exactamente opuestas se aplican a las reacciones **fotoquímicas** (estado excitado).

reacción electrocíclica, 1016  
 reacción fotoquímica, 1018  
 reacción pericíclica, 1013  
 rearrreglo sigmatrópico, 1025  
 simétricamente no permitida,  
 1014  
 simétricamente permitida,  
 1014  
 suprafacial, 1022

## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 30.1 a 30.10 aparecen dentro del capítulo.)

**30.11** Prediga el producto obtenido cuando se calienta la siguiente sustancia:

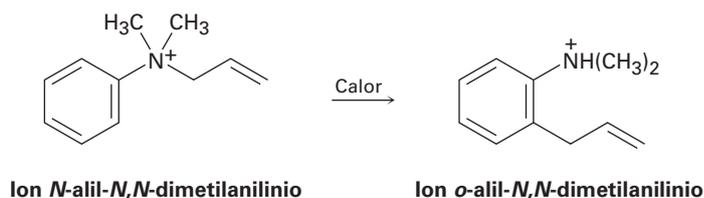


**30.12** El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del homotropilideno tomado a temperatura ambiente sólo muestra tres picos. Explique este resultado.

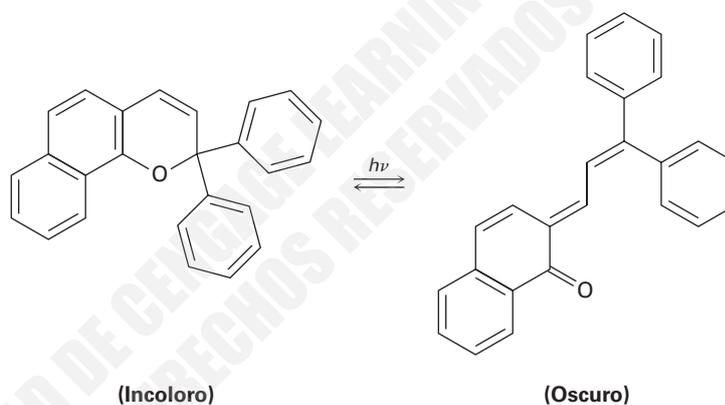


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

30.13 Se ha observado el siguiente rearrreglo del ion *N*-alil-*N,N*-dimetilani-  
linio. Proponga un mecanismo.

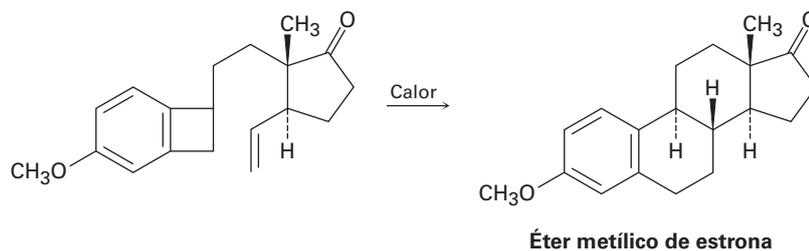


30.14 Las gafas de sol de plástico fotocromático se basan en el siguiente rear-  
reglo reversible de un medio de contraste dentro de las lentes, que se  
produce cuando éstas son expuestas a la luz del sol. El tinte original  
absorbe la luz ultravioleta, pero no la luz visible y por tanto es incoloro,  
mientras que el producto del rearrreglo absorbe la luz visible y por tanto  
es oscuro.

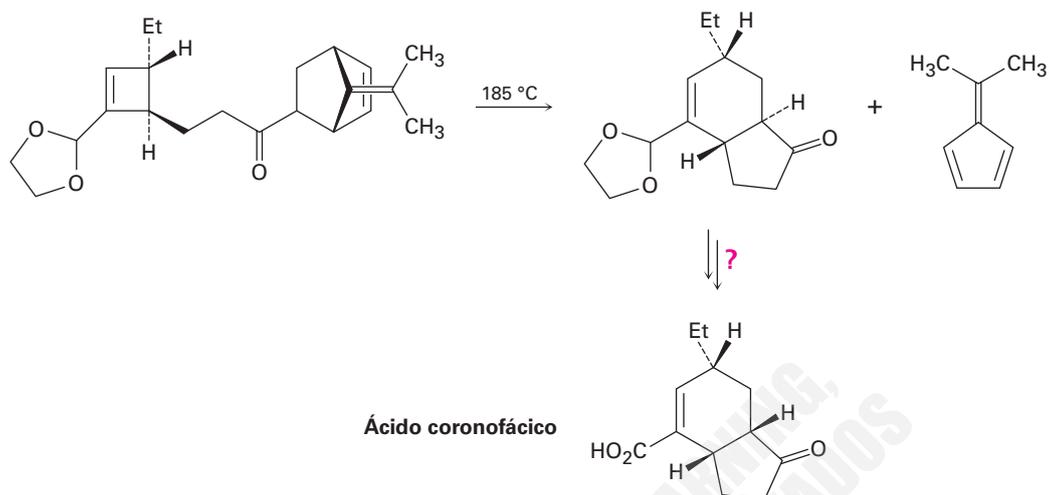


- (a) Muestre el mecanismo del rearrreglo.  
 (b) ¿Por qué el producto del rearrreglo absorbe una longitud de onda  
 mayor (luz visible) que el tinte original (UV)?

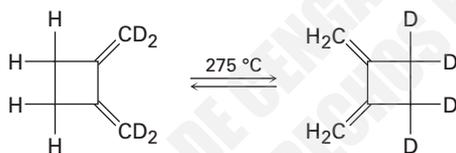
30.15 La hormona sexual estrona ha sido sintetizada por una ruta que incluye  
 el siguiente paso. Identifique las reacciones pericíclicas involucradas y  
 proponga un mecanismo.



- 30.16 El ácido coronofácico, una toxina bacteriana, fue sintetizado utilizando un paso clave que involucra tres reacciones pericíclicas secuenciales. Identifíquelas y proponga un mecanismo para la transformación global. ¿Cómo completaría la síntesis?



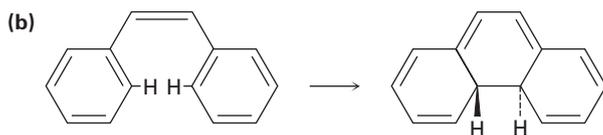
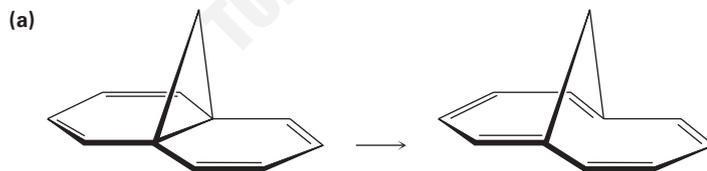
- 30.17 El siguiente rearrreglo térmico involucra dos reacciones pericíclicas en secuencia. Identifíquelas y proponga un mecanismo que explique el resultado obtenido.



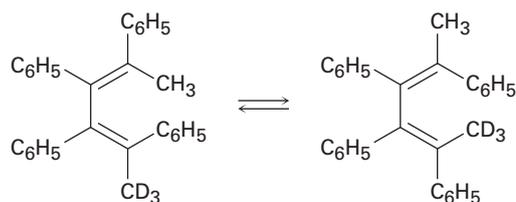
### PROBLEMAS ADICIONALES

#### Reacciones electrocíclicas

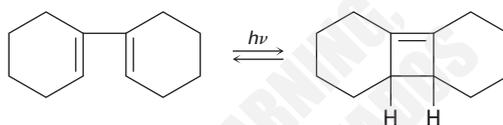
- 30.18 ¿Las siguientes reacciones tuvieron lugar en una forma conrotatoria o disrotatoria? ¿En qué condiciones, térmicas o fotoquímicas, realizaría cada una de las reacciones?



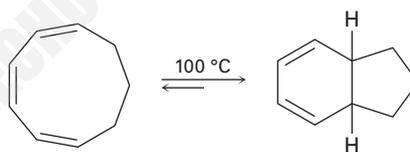
- 30.19** La siguiente isomerización térmica ocurre en condiciones relativamente suaves. Identifique la reacción pericíclica involucrada y muestre cómo ocurre el rearreglo.



- 30.20** ¿Esperaría que la siguiente reacción proceda en una forma conrotatoria o disrotatoria? Muestre la esteoquímica del producto ciclobuteno y explique su respuesta



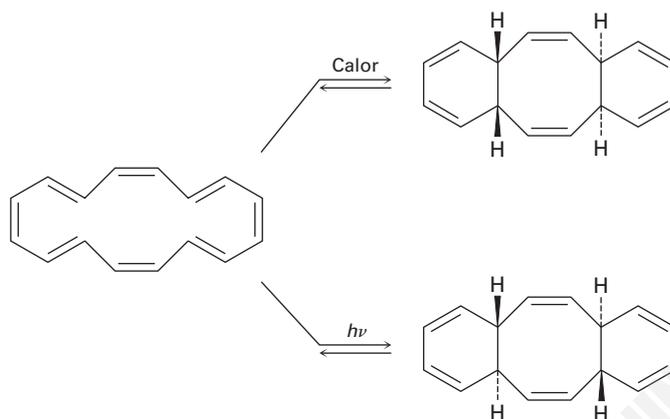
- 30.21** El calentamiento del (1*Z*,3*Z*,5*Z*)-1,3,5-ciclononatrieno a 100 °C ocasiona una ciclación y la formación de un producto bicíclico. ¿La reacción es conrotatoria o disrotatoria? ¿Cuál es la relación esteoquímica de los dos hidrógenos en las uniones del anillo, cis o trans?



(1*Z*,3*Z*,5*Z*)-1,3,5-Ciclononatrieno

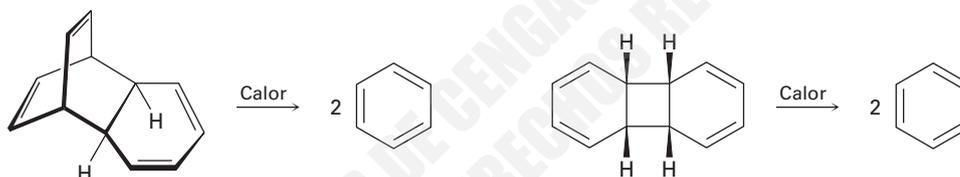
- 30.22** Se ha ciclado el (2*E*,4*Z*,6*Z*,8*E*)-2,4,6,8-decatetraeno para dar 7,8-dimetil-1,3,5-ciclooctatrieno. Prediga la forma de cierre del anillo —conrotatoria o disrotatoria— para las reacciones térmica y fotoquímica, y prediga la esteoquímica del producto en cada caso.
- 30.23** De respuesta a las preguntas del problema 30.22 para las ciclaciones térmica y fotoquímica del (2*E*,4*Z*,6*Z*,8*Z*)-2,4,6,8-decatetraeno.

- 30.24 El ciclohexadecaoctaeno que se muestra se isomeriza en dos isómeros diferentes, dependiendo de las condiciones de reacción. Explique los resultados obtenidos e indique si cada reacción es conrotatoria o disrotatoria.

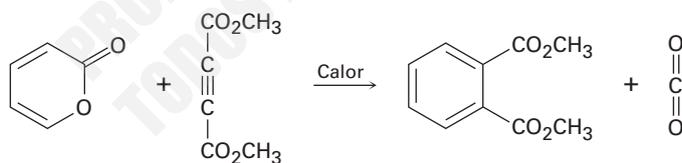


### Reacciones de cicloadición

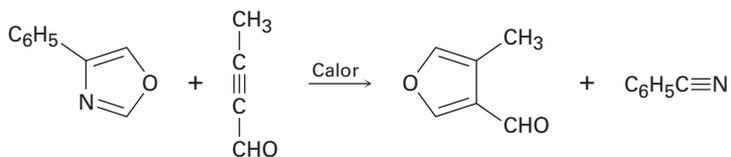
- 30.25 ¿Cuál de las siguientes reacciones es más probable que ocurra? Explique su razonamiento.



- 30.26 La siguiente reacción sucede en dos pasos, uno de los cuales es una cicloadición y el otro es una cicloadición *inversa*. Identifique las dos reacciones pericíclicas y muestre cómo ocurren.

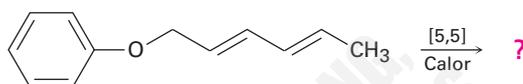


- 30.27 Dos reacciones pericíclicas secuenciales están involucradas en la síntesis del siguiente furano. Identifíquelas y proponga un mecanismo para la transformación.

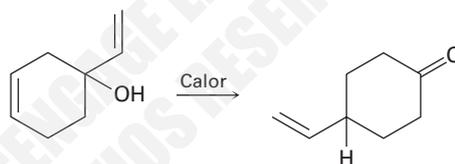


### Rearreglos sigmatrónicos

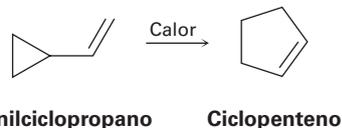
- 30.28 Prediga el producto de la siguiente reacción pericíclica. ¿Este desplazamiento [5,5] es un proceso suprafacial o antarafacial?



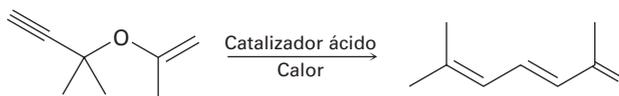
- 30.29 Proponga un mecanismo pericíclico para explicar la siguiente transformación:



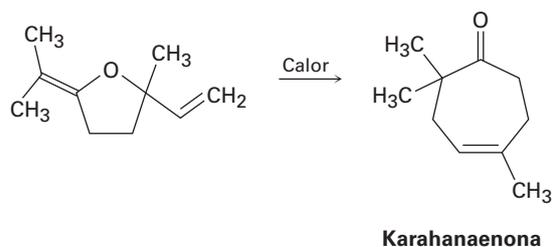
- 30.30 Los ciclopropanos sustituidos con un grupo vinilo experimentan un rearrreglo térmico para producir ciclopentenos. Proponga un mecanismo para la reacción e identifique el proceso pericíclico involucrado.



- 30.31 La siguiente síntesis de dienonas ocurre rápidamente. Proponga un mecanismo que explique los resultados e identifique el tipo de reacción pericíclica involucrada.



- 30.32 La karahanaenona, un terpenoide aislado a partir del aceite de lúpulo, ha sido sintetizada por la reacción térmica que se muestra. Identifique el tipo de reacción pericíclica y explique cómo se forma la karahanaenona.

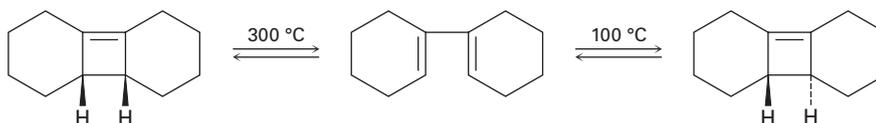


### Problemas generales

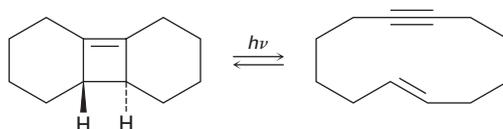
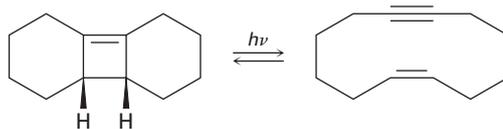
- 30.33 ¿Qué estereoquímica —antarafacial o suprafacial— esperarías observar en las siguientes reacciones?
- Un rearrreglo sigmatrópico fotoquímico [1,5]
  - Una cicloadición térmica [4 + 6]
  - Un rearrreglo sigmatrópico térmico [1,7]
  - Una cicloadición fotoquímica [2 + 6]
- 30.34 El biciclohexadieno, también conocido como *benceno de Dewar*, es extremadamente estable a pesar del hecho de que su rearrreglo a benceno es favorecido energéticamente. Explique por qué el rearrreglo es tan lento.



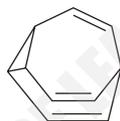
- 30.35 La apertura del anillo del isómero *trans*-ciclobuteno que se muestra sucede a una temperatura mucho más baja que la apertura del anillo similar del isómero *cis*-ciclobuteno. Explique el efecto de la temperatura e identifique la estereoquímica de cada reacción como conrotatoria o disrotatoria.



- 30.36** La fotólisis del isómero *cis*-ciclobuteno en el problema 30.35 produce *cis*-ciclododecaeno-7-ino, pero la fotólisis del isómero *trans* produce *trans*-ciclododecaeno-7-ino. Explique estos resultados e identifique el tipo y la estereoquímica de la reacción pericíclica.

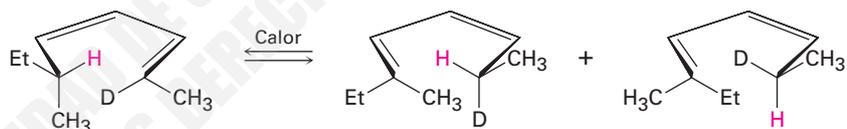


- 30.37** El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del bulvaleno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  sólo consiste de un único pico en  $4.22\ \delta$ . Explique.

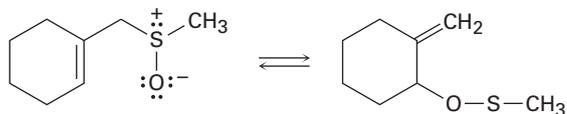


Bulvaleno

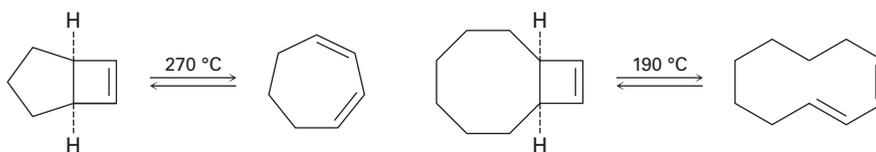
- 30.38** El siguiente rearrreglo fue diseñado y realizado para probar la estereoquímica de los desplazamientos de hidrógeno sigmatrópicos [1,5]. Explique cómo el resultado observado confirma las predicciones de la simetría de los orbitales.



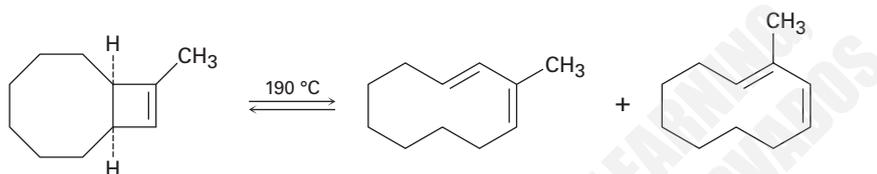
- 30.39** La siguiente reacción es un ejemplo de un rearrreglo sigmatrópico [2,3]. ¿Esperaría que la reacción sea suprafacial o antarafacial? Explique.



- 30.40** Cuando se calienta el compuesto que tiene un ciclobuteno fusionado a un anillo de cinco miembros, se forma el (1*Z*,3*Z*)-1,3-cicloheptadieno. Sin embargo, cuando se calienta el compuesto relacionado que tiene un ciclobuteno fusionado a un anillo de ocho miembros, se forma el (1*E*,3*Z*)-1,3-ciclododecadieno. Explique estos resultados y sugiera una razón de por qué la apertura del anillo de ocho miembros ocurre a temperatura más baja.



- 30.41** De acuerdo con su respuesta al problema 30.40, explique por qué se forma una mezcla de productos en la reacción siguiente



Novena edición

# Química orgánica

CAPÍTULO 31

Polímeros sintéticos

EJERCICIOS Y PROBLEMAS ADICIONALES

John McMurry

CORNELL UNIVERSITY



Australia • Brasil • Corea • España • Estados Unidos • Japón • México • Singapur • Reino Unido



sindiotáctico, 1040

temperatura de transición

de fusión ( $T_g$ ), 1049

temperatura de transición

vítreo ( $T_g$ ), 1049

termoplástico, 1049

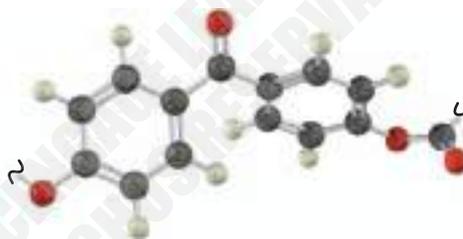
La química de los polímeros sintéticos es similar a la química de las moléculas pequeñas con los mismos grupos funcionales, pero las propiedades físicas de los polímeros son afectadas enormemente por su tamaño. Los polímeros pueden clasificarse por sus propiedades físicas en cuatro grupos: **termoplásticos**, **fibras**, **elastómeros** y **resinas termoendurecibles**. Las propiedades de cada grupo pueden explicarse por la estructura, el grado de cristalinidad y la cantidad de entrecruzamiento que contienen.

## EJERCICIOS

### VISUALIZACIÓN DE LA QUÍMICA

(Los problemas 31.1 a 31.12 aparecen dentro del capítulo.)

- 31.13** Identifique la clase estructural a la cual pertenece el polímero siguiente y muestre la estructura de las unidades de monómero utilizadas para prepararlo:

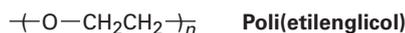


- 31.14** Muestre las estructuras de los polímeros que pueden prepararse a partir de los siguientes monómeros (verde = Cl):

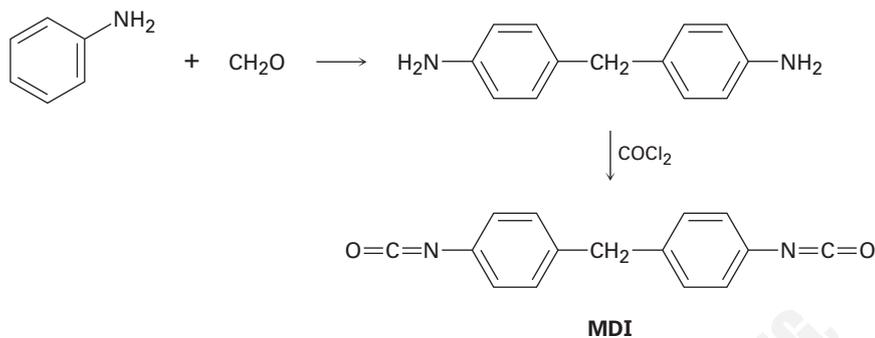


### PROBLEMAS DE MECANISMOS

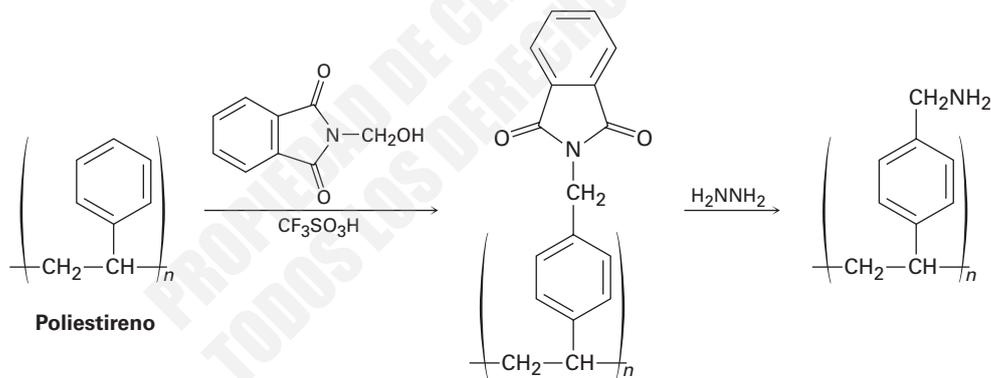
- 31.15** El poli(etilenglicol), o Carbowax, se prepara por la polimerización aniónica del óxido de etileno utilizando NaOH como catalizador. Proponga un mecanismo.



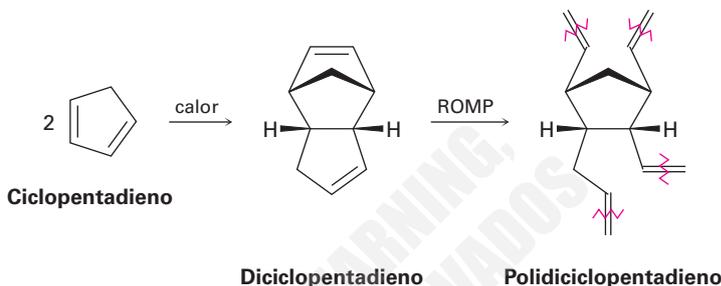
- 31.16 La espuma de poliuretano utilizada para el aislamiento doméstico utiliza metanodifenildisocianato (MDI) como monómero. El MDI se prepara por la reacción catalizada por un ácido de anilina con formaldehído, seguida por el tratamiento con fosgeno,  $\text{COCl}_2$ . Proponga un mecanismo para ambos pasos.



- 31.17 Escriba la estructura de un segmento representativo del poliuretano preparado por la reacción de etilenglicol con MDI (problema 31.16).
- 31.18 La resina polimérica utilizada para la síntesis de péptidos en fase sólida de Merrifield (sección 26.8) se prepara tratando el poliestireno con *N*-(hidroximetil)ftalimida y ácido trifluorometanosulfónico, seguido por la reacción con hidracina. Proponga un mecanismo para ambos pasos.



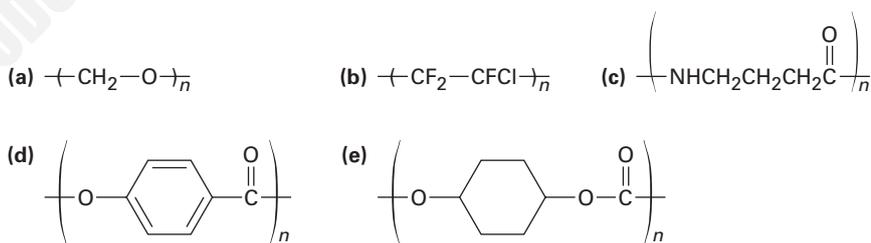
- 31.19** El polidiciclopentadieno (PDCPD), comercializado como Telene y Metton, es una resina termoendurecible altamente entrecruzada utilizada para el moldeo de partes resistentes a los impactos como cabinas para camiones grandes y equipo de movimiento de tierras. El PDCPD se prepara mediante la polimerización de metátesis de apertura del anillo de diciticlopentadieno, el cual está preparado a partir de 1,3-ciclopentadieno. La polimerización ocurre por metátesis inicial del enlace doble más tensionado de la molécula del biciclo [2.2.1] heptano (sección 4.9) para producir un polímero lineal, seguido por el entrecruzamiento de las diferentes cadenas en una segunda metátesis del ciclopenteno de enlace doble restante.



- (a) Muestre el mecanismo de la formación de diciticlopentadieno a partir de ciclopentadieno.
- (b) Dibuje la estructura de una muestra representativa del polímero lineal formado inicialmente que contiene tres unidades monoméricas.
- (c) Dibuje la estructura de una muestra representativa de PDCPD que muestre cómo se lleva a cabo el entrecruzamiento de las cadenas lineales.

### PROBLEMAS ADICIONALES

- 31.20** Identifique las unidades de monómero a partir de las cuales se preparó cada uno de los siguientes polímeros y diga si cada uno es un polímero de crecimiento en cadena o de crecimiento por pasos.

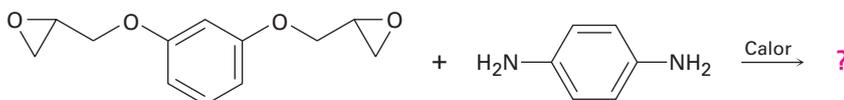


- 31.21** Dibuje una representación tridimensional de los segmentos de los siguientes polímeros:
- (a) Poli(acrilonitrilo) sindiotáctico
- (b) Poli(metacrilato de metilo) atáctico
- (c) Poli(cloruro de vinilo) isotáctico

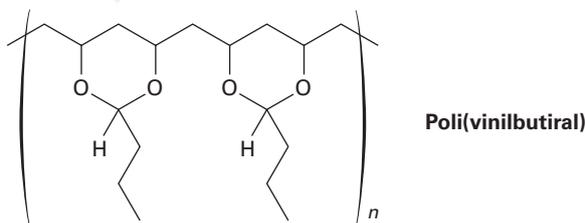
- 31.22 Dibuje la estructura del Kodel, un poliéster preparado por el calentamiento del 1,4-bencdicarboxilato de dimetilo con 1,4-bi(hidroximetil)ciclohexano



- 31.23 Dibuje la estructura del polímero que resulta del calentamiento del epóxido y la diamina siguientes:



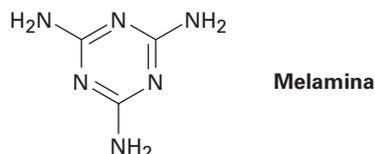
- 31.24 El Nomex, una poliamida utilizada en aplicaciones como ropa retardadora del fuego, se prepara por la reacción de 1,3-bencdiamina con cloruro de 1,3-bencdicarbonilo. Muestre la estructura del Nomex.
- 31.25 El nylon 10,10 es un polímero extremadamente duro y fuerte utilizado para reforzar varillas para concreto. Dibuje un segmento del nylon 10,10 y muestre sus unidades de monómero.
- 31.26 El 1,3-ciclopentadieno experimenta una polimerización térmica para producir un polímero que no tiene enlaces dobles en la cadena. Al calentarse intensamente, el polímero se descompone para regenerar el ciclopentadieno. Proponga una estructura para el polímero.
- 31.27 Cuando el estireno,  $C_6H_5CH=CH_2$ , se copolimeriza en presencia de un porcentaje bajo de p-divinilbenceno, se obtiene un polímero duro, insoluble y entrecruzado. Muestre cómo ocurre este entrecruzamiento de las cadenas del poliestireno.
- 31.28 El nitroetileno,  $H_2C=CHNO_2$ , es un compuesto sensible que debe prepararse con mucho cuidado. El intento de purificación del nitroetileno por destilación resulta con frecuencia en una baja recuperación del producto y una cubierta blanca en las paredes interiores del aparato de destilación. Explique este resultado.
- 31.29 El poli(vinilbutiral) se utiliza como laminado plástico en la preparación de cristales de seguridad para los parabrisas de automóvil. ¿Cómo sintetizaría este polímero?



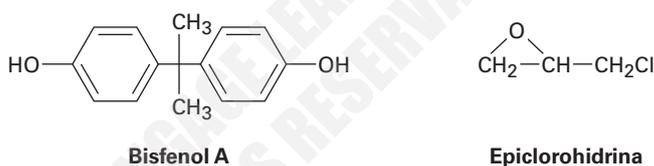
- 31.30 ¿Cuál es la estructura del polímero producido por la polimerización aniónica de la  $\beta$ -propiolactona utilizando NaOH como catalizador?



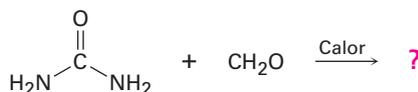
- 31.31** El gliptal es una resina termoendurecible altamente entrecruzada producida por el calentamiento de glicerol y anhídrido ftálico (anhídrido del ácido 1,2-bencendicarboxílico). Muestre la estructura de un segmento representativo del gliptal.
- 31.32** El Melmac, una resina termoendurecible utilizada con frecuencia para fabricar platos de plástico, se prepara calentando melamina con formaldehído. Observe la estructura de la baquelita que se muestra en la sección 31.6 y proponga una estructura para el Melmac.



- 31.33** Los adhesivos epóxicos son resinas entrecruzadas preparadas en dos pasos. El primer paso involucra la reacción  $S_N2$  de la sal disódica del bisfenol A con epiclorohidrina para formar un prepolímero de baja masa molecular. Este prepolímero se “cura” en una resina entrecruzada por el tratamiento con una triamina como  $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ .



- (a) ¿Cuál es la estructura del prepolímero?
- (b) ¿Cómo la adición de la triamina al prepolímero resulta en el entrecruzamiento?
- 31.34** Las salas para fumar del Hindenburg y de otros dirigibles inflados con hidrógeno en la década de 1930 estaban aisladas con espumas del polímero de urea-formaldehído. La estructura del polímero es altamente entrecruzada, parecida a la de la baquelita (sección 31.6). Proponga una estructura.



- 31.35** El 2-etil-1-hexanol, utilizado en la síntesis del plastificante ftalato de di(2-etilhexilo), se prepara comercialmente a partir del butanal. Muestre la ruta de síntesis probable.